Tome 53 N° 3 Mars 1956

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

SOMMAIRE

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Administration

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger.............................. 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tel. : ODÉ. 81-95.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, No 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1955-1956

Président .... M. P. LAFFITTE
Vice-Président .... M. R. LUCAS
Secrétaire Général...... M. G. EMSCHWILLER
Trésorier............... M. M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint ...... M. A. SAINT-MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. J. BÉNARD
J. GUÉRON
P. PIGANIOL
J. SALVINIEN
P. SOUCHAY

MM. G. CHAMPETIER
J. GIVAUDON
J. GUASTALLA
R. LATARJET
G. VALENSI

Mlle Y. CAUCHOIS
MM. J. CATHALA
M. HAISSINSKY
Y. ROCARD
J. WYART

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, J. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

SIXIÈME SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR LA COMBUSTION

Le 6e Symposium international sur la Combustion aura lieu du 19 au 25 août 1956 à l'Université Yale, à New-Haven (Connecticut, U. S. A.) sous les auspices du « Combustion Institute ».

Les principales questions qui seront traitées sont les suivantes :

Évaporation et combustion des gouttelettes et des combustibles vaporisés ; inflammation, inflammabilité, structure et propagation des flammes laminaires et turbulentes ; réactions à grande vitesse, détonation ; ondes de choc ; stabilisation des flammes ; combustibles solides ; explosifs, agents propulsifs solides ; instabilité dans les chambres de combustion ; techniques expérimentales ; applications de la combustion (moteurs, turbines à gaz ; synthèses et traitements physiques par voie de combustion ; extinction des flammes).

Les sommaires des communications (500 à 1 000 mots) en triple exemplaires (double interligne) devront parvenir au *Combustion Institute (200 Alcoa Building, Pittsburgh 19, Penn. U. S. A.)* avant le 1er mars 1956 Les mémoires (moins de 4 000 mots), en triple exemplaires également (double interligne), devront parvenir avant le 1er mai 1956.

Pour les inscriptions et pour tous renseignements complémentaires s'adresser :
au Professeur P. LAFFITTE, 1, rue Victor-Cousin, Paris, Ve.

CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE

sous le parrainage de :
The Catalysis Club of Philadelphia
The Catalysis Club of Chicago
The National Science Foundation
The University of Philadelphia

Philadelphie, Pa., 10-14 Septembre 1956.
Présidents d'honneur :
Mr. Eugene J. HOUDRY
Sir Eric RIDEAL
Prof. H.S. TAYLOR

Le CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE se propose de rassembler les savants du plus grand nombre possible de pays et d'écoles de pensée, pour leur donner l'occasion d'échanger leurs idées et leurs opinions. Le Congrès disposera de crédits et pourra offrir une assistance financière limitée aux savants invités.

Quatre symposia principaux sont prévus, chacun d'eux traitant d'une catégorie de sujets :

1°) **Chimie et Physique des Catalyseurs Solides** (Structure du catalyseur, Phénomènes de transfert d'électrons dans les solides, Empoisonnement, Cinétique des réactions).

2°) **Catalyse Homogène et questions connexes** (Catalyse par Radicaux, Catalyse par Ions, Biocatalyse, Catalyse et Radiation, Photosynthèse).

3°) **Chimie de Surface et sa relation avec la Catalyse** (Corrosion, Flottation, Adsorption, Colloïdes).

4°) **Techniques et Technologie de la Catalyse** (Techniques de Laboratoire pour l'étude des réactions, préparation des Catalyseurs, Réactions catalytiques d'importance technologique).

L'objectif du Congrès n'étant pas de discuter d'une manière complète d'un des sujets principaux des symposia, tout l'effort devra porter vers la publication de la corrélation entre les différents catalyseurs et les phénomènes catalytiques.

Toutes les communications sur ce programme seront mises en circulation sous la forme de preprints et seuls de brefs résumés seront présentés aux séances pour laisser à la discussion le maximum d'occasions et de temps. Quelques sujets principaux seront présentés sous forme de conférences plus détaillées par des orateurs invités.

Les langues officielles du Congrès seront l'Anglais, le Français et l'Allemand.

Les auteurs de communications sont priés de fournir les titres et un résumé en deux cents mots de leurs communications au plus tard le 1er Janvier 1956. La communication complète devra être transmise pour impression des preprints avant le 1er Mars 1956. Toutes les communications envoyées pour être présentées au Congrès seront soumises à un comité avant acceptation.

Il est projeté de publier sous la forme d'un livre les compte rendus des séances du Congrès. Les suggestions seront mises prochainement à la disposition des auteurs en ce qui concerne la forme de présentation des communications.

La correspondance relative au programme doit être adressée au Dr A. FARKAS, Chairman, Program Committee, International Congress on Catalysis, Barrett Division, Allied Chemical & Dye Corporation, S. Ridgeway Avenue, GLENOLDEN, Pennsylvania (U.S.A.). Toutes les autres communications doivent être adressées au Dr H. HEINEMANN, Executive Secretary, International Congress on Catalysis, c/o Houdry Process Corporation, P. O. Box 427, MARCUS HOOK, Pennsylvania (U.S.A.).

Les demandes de fonds pour assister au Congrès doivent être adressées au Professeur K. A. KRIEGER, University of Pennsylvania, PHILADELPHIA 4, Penna.

N° 28. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPLEXES METALLIQUES DES AMINO-ACIDES
III. — β-alanine.

par Jean CURCHOD

(École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. — Laboratoire de Chimie Physique.)

(Manuscrit reçu le 29.3.55.*)*

SOMMAIRE

En utilisant les méthodes déjà employées pour étudier les complexes cuivriques de l'α-alanine (méthode des variations continues, méthode conductimétrique, méthode de la fonction de formation) nous avons pu mettre en évidence cinq complexes du cuivre et de la β-alanine dont les constantes apparentes de dissociation et les domaines d'existence sont donnés. Les constantes vraies des deux complexes formés à partir de l'ion négatif sont également données.

I. — INTRODUCTION.

En employant les mêmes méthodes que celles dont nous nous sommes servi pour étudier les complexes cuivriques de l'α-alanine, nous avons entrepris l'étude des complexes de la β-alanine et nous allons exposer maintenant les résultats auxquels nous sommes parvenus.

La β-alanine, homologue supérieur du glycocolle et isomère de l'α-alanine, peut exister sous les trois formes ioniques $^+H_3N - CH_2 - CH_2 - COO^-$, $^+H_3N - CH_2 - CH_2 - COOH$, $H_2N - CH_2 - CH_2 - COO^-$ ainsi que sous la forme non chargée $H_2N - CH_2 - CH_2 - COOH$, les réactions de passage d'une forme à l'autre étant équilibrées. Les valeurs des constantes K_Z,K_A, et K_B de ces équilibres ont été données respectivement par EDSALL et BLANCHARD [25] et par MAY et FELSING [26]. Les valeurs des constantes apparentes K'_A et K'_B correspondantes ($K'_A = 6{,}46.10^{-11}$ et $K'_B = 2{,}51.10^{-4}$) ont été données par P.L. KIRK et ses collaborateurs [27] et ce sont celles dont nous nous servirons.

On peut établir aisément que les deux formes R^+ et R^- sont négligeables devant l'ion dipolaire, dans une zone de pH comprise entre 5,5 et 7,5; mais que pour des pH inférieurs ou supérieurs, il faut tenir compte respectivement soit des ions positifs, soit des ions négatifs.

En ce qui concerne les équilibres de formation des complexes entre la β-alanine et le cuivre, ils sont analogues à ceux déjà écrits pour l'α-alanine.

L'ion dipolaire pourra donner naissance aux deux complexes $[Cu(H_3N - CH_2 - CH_2 - COO)]^{++}$ et $[Cu(H_3N - CH_2 - CH_2 - COO_2]^{++}$ dont les constantes apparentes sont :

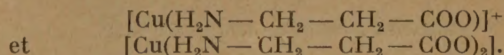
$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N - CH_2 - CH_2 - COO^-)}{(Cu(H_3N - CH_2 - CH_2 - COO))^{++}} = K_1$$

et

$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N - CH_2 - CH_2 - COO^-)^2}{(Cu(H_3N - CH_2 - CH_2 - COO)_2)^{++}} = K_2.$$

Nous ferons au sujet de ces deux complexes les mêmes réserves que celles faites pour ceux de l'α-alanine : nous ne pouvons pas préciser si c'est l'ion dipolaire ou la molécule non chargée qui intervient. Nous avons choisi de les écrire à partir de l'ion dipolaire mais cela n'implique pas une certitude au sujet de leur structure.

Comme pour l'α-alanine, l'ion négatif pourra donner lieu aux deux complexes



$$[Cu(H_2N - CH_2 - CH_2 - COO)]^+$$

et $$[Cu(H_2N - CH_2 - CH_2 - COO)_2].$$

Leurs constantes apparentes sont :

$$\frac{(Cu^{++})(H_2N - CH_2 - CH_2 - COO^-)}{(Cu(H_2N - CH_2 - CH_2 - COO))^+} = K'_1$$

et

$$\frac{(Cu^{++})(H_2N - CH_2 - CH_2 - COO^-)^2}{(Cu(H_2N - CH_2 - CH_2 - COO)_2)} = K'_2.$$

Enfin, le complexe mixte CuR_2^+ peut également se former de la même manière que celui de l'α-alanine. Sa constante apparente de dissociation est :

$$\frac{(Cu^{++})(^+H_3N - CH_2 - CH_2 - COO^-)(H_2N - CH_2 - CH_2 - COO^-)}{\left(Cu \left| \begin{matrix} H_3N - CH_2 - CH_2 - COO \\ H_2N - CH_2 - CH_2 - COO \end{matrix} \right| \right)^+} = K''_2.$$

II. — MÉTHODE ÉLECTROSPECTROPHOTOMÉTRIQUE.

Le principe de la méthode ayant été exposé dans l'étude de l'α-alanine, nous ne donnerons que les résultats propres à la β-alanine.

Les solutions utilisées sont faites comme précédemment, c'est-à-dire dans une solution de K_2SO_4, 0,5 M. Les concentrations toujours équimoléculaires de $CuSO_4$ et de β-alanine sont 0,04 M pour des pH < 5,70 puis 0,02 M ou 0,01 M pour les pH supérieurs.

A part cela, la technique expérimentale est identique à celle déjà employée pour l'α-alanine.

A. — Mise en évidence des complexes.

Nous rappelons que nous avons été obligés de supposer que les différents complexes de même forme mais de charges différentes possédaient le même spectre d'absorption et que cette hypothèse a été confirmée dans le cas de l'α-alanine.

En effet, la méthode spectrophotométrique ne permet pas de les distinguer et ce n'est qu'à partir des constantes globales :

$$k_1 = \frac{(Cu^{++})(R_{libre})}{(CuR)} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{(Cu^{++})(R_{libre})^2}{(CuR_2)}$$

que nous pourrons déterminer si tel ou tel complexe existe. De ce fait, dans tout ce qui va suivre, nous ne parlerons que des complexes CuR et CuR_2, sans préciser quelle est leur charge c'est-à-dire à partir de quel ion de la β-alanine ils se forment.

Nous avons effectué treize séries d'expériences aux pH suivants : 4,25 — 4,75 — 5,25 — 5,70 — 6,25 — 6,75 — 7,25 — 7,75 — 8,40 — 8,90 — 9,30 — 9,80 — 10,25 mais les mesures en même temps potentiométriques et spectrophotométriques n'ont pu être conduites que jusqu'à pH = 6,25 compris.

1. — *Caractérisation du complexe* CuR.

A pH = 4,25 l'examen des courbes $\Delta = f(\lambda)$ fait ressortir, en passant du mélange $x = 0,1$ au mélange $x = 1,0$, un déplacement du maximum qui n'excède pas 200 Å. Les courbes électrométriques $E = f(\log x)$ avec et sans β-alanine sont assez peu différentes, ce qui permet d'affirmer que si à ce pH il se forme des complexes c'est en tout cas en quantité assez faible. Les courbes $y = \Delta - \Delta_0 = f(x)$ pour ce même pH permettent de mettre en évidence, pour quelques longueurs d'onde, des maxima se produisant rigoureusement pour $x = 0,5$. Il est donc vraisemblable que à pH = 4,25 il se forme de petites quantités du complexe CuR.

A pH = 4,75 nous observons à peu près la même chose, quoique la caractérisation du complexe CuR à partir des courbes $y = f(x)$ soit un peu plus marquée (fig 20). Pour des longueurs d'onde allant de 6 200 Å à 9 000 Å, nous n'arrivons à mettre en évidence que le complexe CuR.

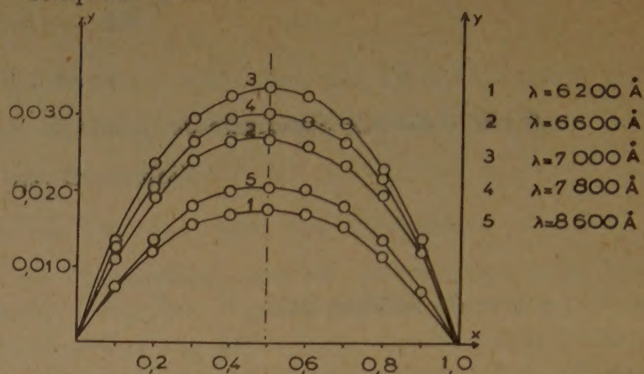


Fig. 20.

A partir de pH = 5,25, la concentration en complexe augmente certainement. D'une part, les courbes $E = f(\log x)$ avec et sans β-alanine sont assez divergentes : la figure 21 les représente pour le pH de 6,25. D'autre part, les maxima des courbes $\Delta = f(\lambda)$ sont d'autant plus déplacés vers le bleu que les valeurs de x sont plus faibles et celles du pH plus élevées.

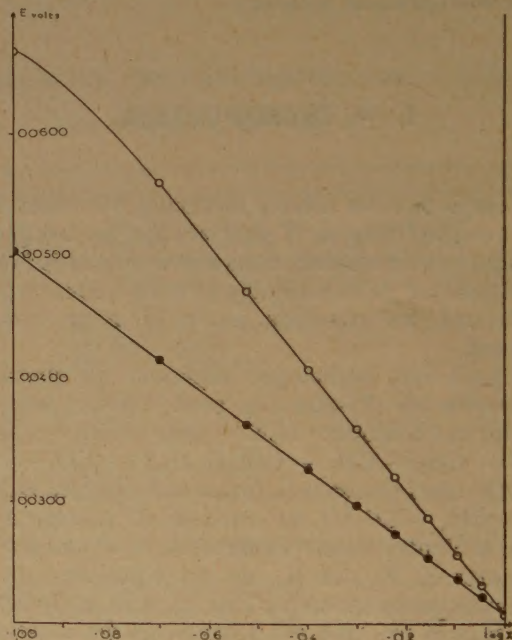


Fig. 21.
● Mélange sans β-alanine
○ Mélange avec β-alanine.

Enfin, les courbes $y = f(x)$ tant à pH = 5,70 qu'à pH = 6,25 permettent d'affirmer l'existence du complexe CuR dans cette zone, et de supposer celle du complexe CuR_2. La figure 22 nous montre, en effet, que à pH = 6,25 et pour des longueurs d'onde

allant de 6 800 A à 9 600 Å les maxima sont régulièrement alignés pour $x = 0{,}5$. Tandis que, de 66 00 Å à 5 600 Å, on observe un léger déplacement vers les plus faibles valeurs de x. Bien que très aplatie, la dernière courbe semble présenter un maximum pour $x = 0{,}35$.

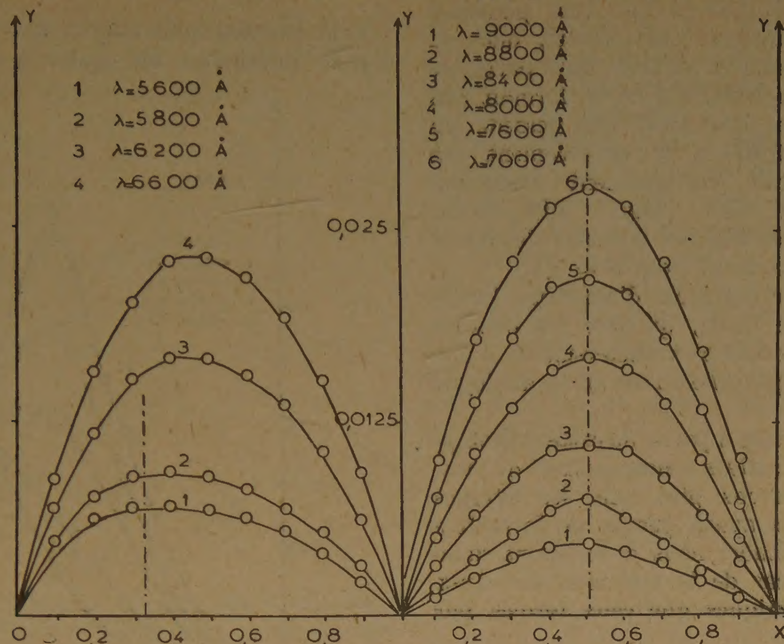


Fig. 22.

Il faudra noter toutefois que les concentrations des deux complexes sont encore très faibles, puisque les valeurs des densités optiques sont très petites. De plus, s'il n'en était pas ainsi, nous devrions observer des incidences d'un des complexes sur la position des maxima de l'autre, comme nous l'avons vu dans l'étude des complexes de l'α-alanine.

Pour des pH supérieurs à 6,25, la construction d'un diagramme analogue à celui de la figure 22 est impossible par suite de la précipitation d'un nombre d'autant plus grand de mélanges que le pH est plus élevé.

En conclusion, ces courbes $y = f(x)$ qui dans le cas de l'α-alanine, nous avaient permis de mettre en évidence les deux complexes CuR et CuR_2 ne nous permettent, dans le cas de la β-alanine, d'affirmer l'existence que du premier et de supposer celle du second.

Nous devons noter, néanmoins que, pour tous les pH étudiés, c'est-à-dire dès pH = 4,25, nous verrons ultérieurement qu'il se forme de petites quantités de CuR_2. En effet, étant donné les valeurs de Δ obtenues pour les longueurs d'onde inférieures à 6 000 Å, zone dans laquelle ce complexe CuR_2 absorbe justement le plus, nous pouvons affirmer que sa concentration reste très faible et que c'est pour cette raison que les courbes y n'ont pas permis de le mettre en évidence.

2. — *Caractérisation du complexe* CuR_2.

Nous venons de voir que les maxima des courbes $\Delta = f(\lambda)$ pour des pH allant jusqu'à 6,25 n'étaient qu'assez peu déplacés vers les faibles longueurs d'onde (800 Å à pH = 6,25 et en passant du mélange $x = 1{,}0$ au mélange $x = 0{,}1$).

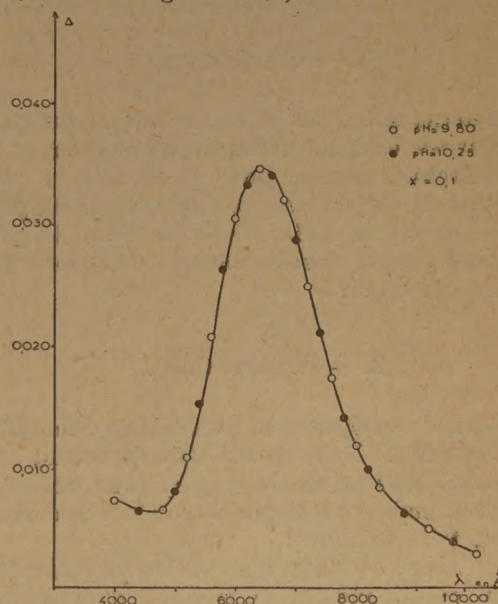


Fig. 23.

Or, à partir de pH = 9,80 ces courbes pour le mélange $x = 0{,}1$ sont confondues et présentent un maximum pour $\lambda = 6\ 400$ Å (fig. 23). Les mesures

ne sont d'ailleurs possibles que sur ce mélange car tous les autres précipitent.

Comme de plus nous avons vu que certaines des courbes $y = f(x)$ de la figure 22 présentaient un déplacement vers $x = 0{,}33$ il est très plausible d'admettre que le complexe CuR_2 existe, mais sa concentration n'est vraiment notable qu'à partir de pH = 6,5 environ. En effet, s'il ne se formait pas et que ce soit le complexe CuR qui possède un maximum pour $\lambda = 6\,400$ Å, le déplacement des courbes $\Delta = f(\lambda)$ serait certainement beaucoup plus important qu'il n'est jusqu'à pH = 6,25; de plus les maxima des courbes $y = f(x)$ devraient tous s'aligner rigoureusement pour $x = 0{,}5$.

Il nous semble donc plausible d'admettre l'existence de ce complexe CuR_2, quoique les courbes $y = f(x)$ n'aient pas permis sa caractérisation d'une manière aussi certaine que celle du complexe analogue de l'α-alanine.

Tous les calculs effectués à partir de cette présomption ayant donné des résultats concordants et de plus, ainsi que nous le verrons plus loin, les titrages conductimétriques nous ayant permis de le mettre en évidence avec certitude, nous conclurons donc à l'existence dans le cas de la β-alanine des deux mêmes complexes cuivriques que ceux formés par l'α-alanine.

B. — Détermination des proportions des différents constituants.

1. — *Cuivre libre.*

La détermination de la concentration du cuivre libre pour les différents mélanges en fonction du pH a été effectuée comme pour l'α-alanine, à partir des mesures de potentiels. Les résultats ont été portés dans les tableaux XII à XIV donnant le calcul des constantes de dissociation des complexes pour trois des pH étudiés.

2. — *Complexe* CuR_2.

La méthode est également semblable à celle utilisée pour l'α-alanine. Nous avons donc construit pour la β-alanine les courbes $\Delta = f(\text{pH})$ pour différentes longueurs d'onde. Le faisceau obtenu met en évidence les deux faits suivants :

Tout d'abord certaines des courbes présentent des maxima, ce qui indique la présence d'un composé existant à un moment donné, puis disparaissant ensuite (complexe CuR).

D'autre part, quelle que soit la longueur d'onde, l'absorption tend vers une limite qui est atteinte à partir de pH = 9. Nous construisons alors les courbes :

$$Z = \frac{\Delta - \varepsilon_0(Cu^{++})}{\Delta_{\text{lim.}}} = f(\text{pH}) \qquad \text{(fig. 24)}$$

Leur examen nous montre que pour des longueurs d'onde inférieures ou égales à 5 800 Å elles sont

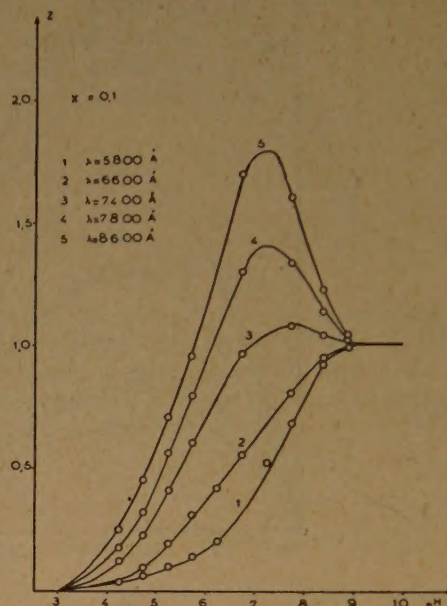


Fig. 24.

confondues. Cette courbe unique correspond donc à l'absorption du complexe CuR_2 et elle nous permet de calculer en fonction du pH les teneurs de la solution en ce composé puisque nous avons :

$$\frac{(CuR_2)}{ax} = \frac{\Delta_{\text{observé}} - \Delta_{\text{due au cuivre libre}}}{\Delta_{\text{lim.}}}.$$

Les résultats obtenus pour trois des pH étudiés sont donnés dans les tableaux XII à XIV.

3. — *Complexe* CuR *et* β-*alanine libre.*

Connaissant les concentrations (Cu^{++}) et (CuR_2) nous calculons celles du complexe CuR et de la β-alanine libre comme nous l'avons déjà fait pour l'α-alanine (tableaux XII à XIV).

4. — *Pourcentages des différents composés.*

A partir des différentes concentrations nous avons calculé les pourcentages des trois composés en fonction du pH et nous avons construit leurs courbes

de variations (fig. 25). Si l'on compare cette figure avec celle obtenues pour l'α-alanine on s'aperçoit

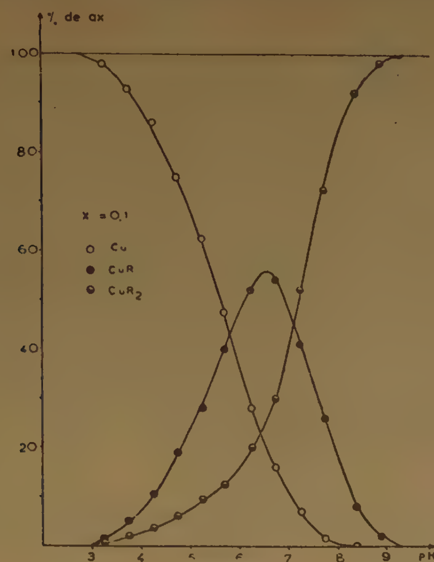


Fig. 25.

aussitôt de la similitude existant entre les deux acides aminés. La seule différence réside dans le fait que les domaines d'existence des différents constituants sont décalés d'environ une unité pH.

C. — Coefficients d'extinction moléculaire des divers composés.

La figure 26 représente les courbes d'absorption

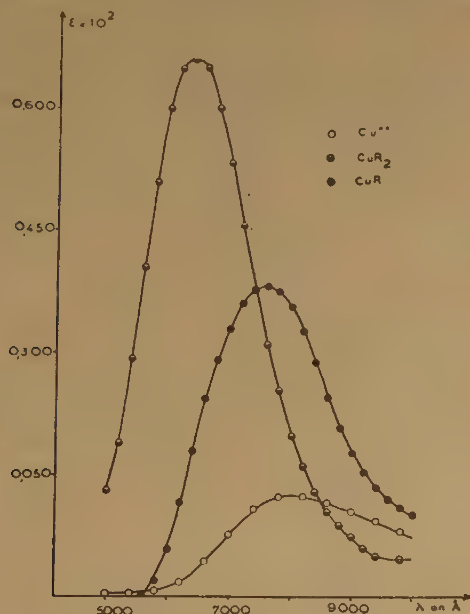


Fig. 26.

des trois composés colorés de la solution. Nous rappelons que nous déterminons les coefficients d'extinction moléculaire du complexe CuR à partir des mesures expérimentales faites à pH = 6,25, pH pour lequel la concentration de ce complexe est maximum. Pour le cuivre la détermination est faite sur une solution de $CuSO_4$ au même pH. Enfin, les coefficients d'extinction moléculaire de CuR_2 sont déduits de l'expérience faite à pH = 9,80.

Il y a une grande analogie entre ces diverses courbes et celles obtenues pour l'α-alanine. La seule différence est un déplacement des positions des maxima : celui du complexe CuR_2 passe de 6 200 Å à 6 400 Å et celui du complexe CuR de 7 300 Å à 7 600 Å.

Ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde laisse prévoir vraisemblablement une chaleur de formation moins grande des complexes de la β-alanine mais n'est pas en rapport direct avec les constantes de stabilité [28].

D. — Calcul des constantes d'équilibre.

Bien qu'ayant effectué les calculs pour les neufs pH étudiés nous avons fait, une sélection des résultats expérimentaux. Dans les tableaux XII à XIV nous

TABLEAU XII

pH = 4,75 — $a = 2.10^{-2}$ — Température = 25°

x	(Cu^{++}) libre $\times 10^3$	(CuR_2) $\times 10^3$	(CuR) $\times 10^3$	(R) libre $\times 10^3$	k_1 $\times 10^2$	pk_1	k_2 $\times 10^3$	pk_2
0,1	1,500	0,120	0,380	17,380	6,86	1,16	3,78	2,42
0,2	3,090	0,210	0,700	14,880	6,57	1,18	3,26	2,49
0,3	4,820	0,255	0,925	12,565	6,55	1,18	2,98	2,53
0,4	6,702	0,258	1,040	10,444	6,73	1,17	2,83	2,55
0,5	8,694	0,246	1,060	8,448	6,93	1,16	2,52	2,60
0,6	10,762	0,218	1,020	6,544	6,91	1,16	2,11	2,68
0,7	12,933	0,177	0,890	4,756	6,91	1,16	1,66	(2,78)
0,8	15,178	0,127	0,695	3,051	6,66	1,18	1,11	(2,95)
0,9	17,552	0,068	0,380	1,484	6,86	1,16	0,57	(3,25)
1,0	20	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					1,17 ± 0,01		2,54 ± 0,06	

avons rassemblé pour les pH = 4,75 — 5,70 — 6,25 les valeurs des concentrations des différents constituants ainsi que celles des constantes globales k_1 et k_2.

Le tableau XV donne les valeurs des constantes globales obtenues pour toutes les séries d'expériences.

TABLEAU XIII

pH = 5,70 $a = 10^{-2}$ Température = 25°

x	(Cu^{++}) libre $\times 10^3$	(CuR_2) $\times 10^3$	(CuR) $\times 10^3$	(R libre) $\times 10^3$	k_1 $\times 10^2$	pk_1	k_3 $\times 10^3$	pk_2
0,1	0,476	0,124	0,400	8,352	9,94	2,00	2,68	3,57
0,2	0,960	0,235	0,805	6,725	8,02	2,10	1,85	3,73
0,3	1,710	0,292	0,998	5,418	9,28	2,03	1,72	3,76
0,4	2,620	0,277	1,103	4,343	10,32	1,99	1,78	3,75
0,5	3,604	0,248	1,148	3,356	10,54	1,98	1,64	3,79
0,6	4,696	0,204	1,100	2,492	10,64	1,97	1,43	3,81
0,7	5,844	0,154	1,002	1,690	9,86	2,01	1,08	(3,96)
0,8	7,094	0,106	0,800	0,988	8,76	2,06	0,65	(4,18)
0,9	8,543	0,053	0,404	0,490	10,36	1,99	0,39	(4,41)
1,0	10	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					$2,02 \pm 0,03$		$3,74 \pm 0,06$	

TABLEAU XIV

pH = 6,25 $a = 5.10^{-3}$ Température = 25°

x	(Cu^{++}) libre $\times 10^3$	(CuR_2) $\times 10^3$	(CuR) $\times 10^3$	(R libre) $\times 10^4$	k_1 $\times 10^3$	pk_1	k_2 $\times 10^5$	pk_2
0,1	0,140	0,099	0,261	4,041	2,17	2,66	2,31	4,64
0,2	0,351	0,159	0,490	3,192	2,29	2,64	2,25	4,65
0,3	0,647	0,185	0,668	2,462	2,39	2,62	2,12	4,67
0,4	1,069	0,186	0,745	1,883	2,70	2,57	2,04	4,69
0,5	1,553	0,175	0,772	1,379	2,77	2,56	1,69	4,77
0,6	2,095	0,153	0,752	0,942	2,62	2,59	1,22	4,91
0,7	2,707	0,123	0,670	0,584	2,36	2,63	0,75	(5,13)
0,8	3,423	0,087	0,490	0,335	2,34	2,63	0,44	(5,36)
0,9	4,195	0,045	0,260	0,150	2,42	2,62	0,21	(5,68)
1,0	5	0	0	0				
					pk_1 moyen		pk_2 moyen	
					$2,61 \pm 0,03$		$4,72 \pm 0,08$	

C'est à dessein que le tableau XV ne comporte pas les valeurs de r et r', contrairement au tableau

TABLEAU XV

pH	k_1	pk_1 moyen	k_2	pk_2 moyen
4,25	$7,69 \; 10^{-2}$	$1,11 \pm 0,02$	$7,41 \; 10^{-3}$	$2,13 \pm 0,04$
4,75	$6,78 \; 10^{-2}$	$1,17 \pm 0,01$	$2,86 \; 10^{-3}$	$2,54 \pm 0,06$
5,00	$6,46 \; 10^{-2}$	$1,19 \pm 0,06$		
5,25	$5,78 \; 10^{-2}$	$1,24 \pm 0,01$	$1,99 \; 10^{-3}$	$2,70 \pm 0,07$
5,70	$9,66 \; 10^{-3}$	$2,02 \pm 0,03$	$1,79 \; 10^{-4}$	$3,74 \pm 0,06$
5,95	$4,06 \; 10^{-3}$	$2,39 \pm 0,06$	$6,17 \; 10^{-5}$	$4,21 \pm 0,10$
6,25	$2,44 \; 10^{-3}$	$2,61 \pm 0,03$	$1,89 \; 10^{-5}$	$4,72 \pm 0,08$

analogue de l'α-alanine. En effet, la précision sur les constantes de dissociation est assez faible; aussi le calcul de r et r' ne présente guère de sens et effectivement les valeurs que l'on obtient sont très irrégulières.

Ce manque de précision (qui retentira d'ailleurs sur tous les calculs relatifs à la β-alanine) est dû essentiellement aux valeurs assez incertaines obtenues pour les concentrations en cuivre libre; car les mesures potentiométriques ont été avec cet acide aminé extrêmement difficiles (instabilité de l'électrode, oxydation ultra-rapide de l'amalgame de cuivre malgré toutes les précautions prises...)

Il faut d'ailleurs noter que ce comportement de l'électrode d'amalgame de cuivre n'est pas lié au pH de la solution mais bien à la présence de l'acide aminé. A pH égal la rapidité de l'oxydation dépend beaucoup de l'amino-acide : glycocolle, alanines, leucines, valine agissent très différemment. C'est sans doute une propriété spécifique de chacun de ces corps qui est responsable du phénomène.

E. — Détermination des constantes de dissociation des différents complexes ainsi que de leurs zones d'existence.

Rappelons qu'il s'agit des constantes apparentes puisque nous ne pouvons pas en règle générale calculer les vraies.

1. — *Complexes de forme* Cu*(β-alanine)*

L'examen du tableau XV semble montrer, au premier abord, que les valeurs de pk_1 varient peu au début puis ensuite augmentent d'une manière assez sensible. Ce fait indique certainement l'existence des deux complexes théoriquement possibles CuR^+ et CuR^{++}, mais il faut encore déterminer s'ils coexistent pour tous les pH étudiés ou si, au contraire, dans certaines zones ils existent chacun séparément.

Nous avons fait toutes les hypothèses possibles et comparé les valeurs expérimentales des constantes globales et celles calculées.

Pour ne pas charger cet exposé, nous n'allons parler que de l'hypothèse nous ayant donné la meilleure concordance.

De pH = 4,25 à pH = 5,25, seul existe le complexe CuR^{++} et on calcule facilement sa constante d'équilibre en utilisant la relation (23) modifiée de telle manière qu'elle ne contienne plus que le premier terme. (*).

Nous avons trouvé à partir de l'expérience à pH = 4,25 :

$$K_1 = 6,29 \cdot 10^{-2} \qquad pK_1 = 1,20$$

(*) Les relations sur lesquelles nous nous appuyerons dans cet article ont été données dans les deux premiers de cette série.

A l'aide de cette valeur et de la relation ci-dessus nous avons calculé k_1 pour les autres pH. On trouve :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
4,75	1,17	1,17
5,00	1,18	1,19
5,25	1,19	1,24

La concordance est donc excellente et nous pouvons affirmer que jusqu'à pH = 5,25, il n'existe que le complexe CuR^{++}.

Au delà de ce pH, les valeurs de pk_1 augmentent beaucoup. Il est donc certain qu'il apparaît alors le complexe CuR^+. Nous avons fait successivement les hypothèses suivantes : coexistence des deux complexes de pH = 5,25 à pH = 6,25 ou bien existence du seul complexe CuR^+ entre ces deux pH. C'est cette dernière qui nous a donné les meilleurs résultats.

A partir de l'expérience à pH = 6,25 et en utilisant l'équation (24) nous avons obtenu :

$$K_1' = 2{,}79 \cdot 10^{-7} \qquad pK_1' = 6{,}55.$$

Cette valeur nous permet de recalculer les pk_1 pour les pH = 5,70 et 5,95 et nous avons trouvé :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
5,70	2,06	2,02
5,95	2,31	2,39

La concordance est un peu moins bonne mais étant donné la précision avec laquelle ces constantes ont été déterminées, nous nous en contenterons, d'autant plus que c'est l'hypothèse qui nous a donné les meilleurs résultats.

Nous pouvons donc admettre l'existence de deux complexes Cu (β-alanine) se formant l'un après l'autre.

2. — *Complexes Cu(β-alanine)₂.*

Etant donné qu'il y a théoriquement trois de ces complexes possibles, les hypothèses que l'on peut faire au sujet de leurs existences respectives sont assez nombreuses. Nous les avons fait toutes, mais nous n'allons donner les résultats que de celle qui nous semble la plus logique et qui nous a donné la meilleure concordance entre les valeurs expérimentales et calculées.

A pH = 4,25 il ne se forme que le complexe CuR_2^{++}. En appliquant à ce pH la relation (26) modifiée de telle manière qu'elle ne contienne plus que le terme en K_2 on peut déterminer la constante de dissociation de ce complexe :

$$K_2 = 4{,}95 \cdot 10^{-3} \qquad pK_2 = 2{,}31$$

A pH = 4,75, en plus de ce complexe CuR_2^{++}, celui formé à partir d'un ion dipolaire et d'un ion négatif commence à apparaître et il restera seul dans la solution à pH = 5,25. Nous avons donc calculé sa constante de dissociation à ce pH en utilisant toujours la même relation modifiée de manière adéquate. Nous avons trouvé :

$$K_2'' = 2{,}19 \cdot 10^{-8} \qquad pK_2'' = 7{,}66.$$

En utilisant ces constantes K_2 et K_2'', nous pouvons recalculer la valeur de k_2 pour le pH = 4,75 où les deux complexes CuR_2^{++}, et CuR_2^{+} coexistent. Nous avons trouvé pk_2 = 2,51 alors qu'expérimentalement nous avions pk_2 = 2,54. La concordance est donc très bonne.

Au delà de pH = 5,25 le complexe CuR_2 non chargé apparait et il coexiste avec CuR_2^{+} jusque vers pH = 6 environ, pH à partir duquel ce dernier complexe a disparu de la solution.

L'expérience faite à pH = 6,25 nous permet par conséquent de déterminer sa constante de dissociation en utilisant la même relation (26) modifiée de telle manière qu'il ne reste plus que le terme en K_2'. Nous avons obtenu :

$$K_2' = 2{,}48 \cdot 10^{-13} \qquad pK_2' = 12{,}61$$

En nous servant de cette valeur et de celle de K_2'' pour recalculer celles de pk_2 aux deux pH intermédiaires nous avons trouvé :

pH	Valeur calculée	Valeur expérimentale
5,70	2,06	2,02
5,95	2,31	2,39

La concordance est donc excellente et par conséquent l'hypothèse qui nous y a conduit est bonne.

F. — Conclusion.

La méthode électrospectrophotométrique nous a permis de mettre en évidence deux complexes Cu(β-alanine) et Cu (β-alanine)₂, de déterminer leurs pourcentages en fonction du pH, leurs courbes d'absorption et leurs constantes de dissociation k_1 et k_2 pour différents pH.

Complexe	CuR^{++}	CuR^{+}	CuR_2^{++}	CuR_2^{+}	CuR_2
Equilibre	I	III	II	V	IV
Domaine d'existence	pH = 4 à pH = 5,25	pH = 5,25 à pH = 9	pH = 4 à pH = 5	pH = 4,75 à pH = 6	pH = 5,25 à pH = 12
Constante	$pK_1 = 1,20$	$pK'_1 = 6,55$	$pK_2 = 2,31$	$pK''_2 = 7,66$	$pK'_2 = 12,61$

Puis, à partir de ces constantes k_1 et k_2 nous avons pu montrer que ces deux complexes en représentaient en réalité cinq, deux du premier type et trois du second.

Le tableau ci-dessus donne les constantes de dissociation de ces différents complexes ainsi que leurs domaines d'existence et les numéros des équilibres de formation des complexes analogues de l'α-alanine.

Nous verrons plus loin le calcul des constantes vraies et la comparaison avec les résultats obtenus par d'autres auteurs.

III. — MÉTHODE CONDUCTIMÉTRIQUE.

L'étude conductimétrique des complexes Cu^{++}-β-alanine a été conduite exactement de la même manière que celle faite pour l'α-alanine. En particulier le montage, la cellule, le procédé de titrage et les corrections sont identiques. Nous n'y reviendrons donc pas et nous allons donner uniquement les résultats propres à la β-alanine.

A. — Partie expérimentale.

Nous avons effectué quatre titrages de $CuSO_4$ par la β-alanine et inversement. Nous allons donner les résultats de deux, un dans chaque sens; les autres ne font que confirmer ces deux là.

1. — *Série* A

Nous avons titré par une solution de $CuSO_4$ 0,01M le mélange suivant :

2 cm³ β-alanine 0,02 M préalablement amenée à pH = 12 par KOH 10 N-38 cm³ H_2O bidistillée.

Les résultats obtenus à la température de 25° sont donnés par le tableau XVI, 1/R corrigé représentant la conductibilité corrigée pour la variation de dilution et du pH.

La figure 27 représente la courbe de ce titrage. Elle possède deux points anguleux qui correspondent

TABLEAU XVI

n cm³ Cu SO_4	$\frac{1}{R}$ expérimental en mhos $\times 10^3$	pH	$\frac{1}{R}$ corrigé en mhos $\times 10^3$
0	0,346	10,15	0,301
0,25	0,390	10,09	0,354
0,50	0,412	10,00	0,385
0,75	0,436	9,91	0,418
1	0,468	9,79	0,460
1,25	0,504	9,68	0,506
1,50	0,539	9,43	0,551
1,75	0,573	9,11	0,594
2	0,602	8,69	0,631
2,25	0,644	7,91	0,680
2,50	0,687	7,33	0,730
2,75	0,730	7,08	0,780
3	0,766	6,89	0,824
3,25	0,808	6,71	0,874
3,50	0,866	6,60	0,942
3,75	0,913	6,50	0,999
4	0,961	6,42	1,057
4,25	1,017	6,39	1,125
4,50	1,070	6,34	1,190
4,75	1,133	6,30	1,268
5	1,179	6,28	1,326
5,25	1,215	6,23	1,374
5,50	1,258	6,21	1,431

très exactement, étant donné les concentrations des solutions, aux deux complexes CuR_2 et CuR. Nous obtenons donc, par cette méthode, un résultat qualitatif beaucoup plus net que par la méthode électrospectrophotométrique, puisque nous mettons en évidence sans ambiguité le complexe CuR_2.

Les deux points anguleux se produisent respectivement aux pH = 8,69 et 6,42 ce qui cadre très bien avec les domaines d'existence des deux complexes que nous avons établi ci-dessus.

Il nous semble utile de répéter que nous n'avons aucun moyen de connaître la charge de ces complexes mais qu'il est vraisemblable qu'il s'agit de ceux formés à partir de l'ion négatif de la β-alanine. En effet, d'une part ce sont ceux qui prédominent très nettement parmi les cinq mis en évidence et d'autre part

les complexes tels que CuR_2^{++}, CuR_2^{+} possèdent des zones d'existence si restreintes qu'il n'est pas certain

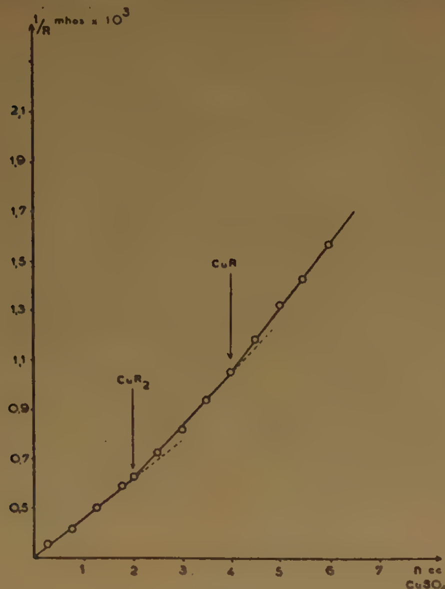


Fig. 27.

qu'ils aient le temps de se former au cours d'un titrage relativement rapide.

2. — *Série* B.

Nous avons titré par la β-alanine 0,02 M le mélange suivant : 5 cm³ $CuSO_4$ 0,01 M. — 35 cm³ H_2O bidistillée. — 6 gouttes H_2SO_4 0,2 M.

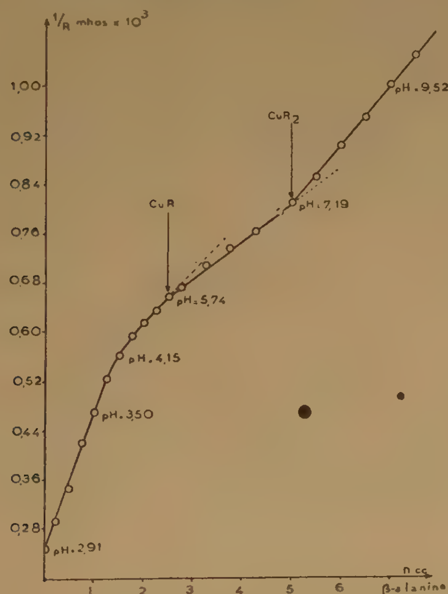


Fig. 28.

La figure 28 représente la courbe de titrage de cette série. Elle possède encore deux points anguleux qui correspondent toujours aux deux complexes CuR et CuR_2

De plus, nous apercevons entre le début du titrage et le premier point d'équivalence une variation de pente manifeste, sans qu'il y ait de point anguleux. Cela prouve que l'on passe d'une manière continue d'un ion possédant une certaine mobilité à un ion de mobilité inférieure ; cela confirme l'existence du seul complexe CuR^{++} depuis pH = 3 jusqu'à pH = 3,75, puis sa coexistence avec CuR^{+} dans la partie arrondie de la courbe ; au delà, ce dernier complexe seul subsiste.

B. — Conclusion.

Les titrages conductimétriques nous ont permis de mettre en évidence dans le cas de la β-alanine, les deux complexes CuR et CuR_2 et en outre, d'envisager comme très probables, deux formes différentes du complexe CuR.

Les seuls auteurs qui aient employé la conductimétrie pour étudier les complexes des amino-acides sont Li et Doody ([29]) mais ils ne donnent que les résultats concernant ceux du Zn et de la β-alanine pour lesquels d'ailleurs ils ne trouvent que le complexe Zn $(\beta\text{-alanine})_2$. Ceux du cuivre n'avaient pas été jusqu'ici étudiés.

IV. — MÉTHODE DE LA FONCTION DE FORMATION.

Nous avons vu que la méthode de la fonction de formation ne peut être utilisée, dans le cas des acides aminés, telle qu'elle a été exposée par J. Bjerrum et nous en avons donné une modification qui a été appliquée avec succès à l'α-alanine.

Nous résumerons donc brièvement les résultats obtenus avec la β-alanine.

L'appareillage, la technique opératoire et les concentrations des solutions sont identiques à ceux décrits pour l'α-alanine.

Nous avons effectué six titrages par la potasse des mélanges $Cu(NO_3)_2$ — β-alanine — HNO_3 en faisant varier d'un titrage à l'autre les quantités respectives de ces trois composés.

1. — *Résultats obtenus en faisant l'hypothèse de la seule existence des complexes formés à partir de l'ion* R^-.

Comme dans le cas de l'α-alanine, nous ne pouvons donner les résultats obtenus pour tous les titrages.

Nous n'allons exposer que ceux d'une seule série. Tableau XVII.

Si l'on construit la courbe représentative des variations du pH en fonction de la quantité de potasse ajoutée, on s'aperçoit qu'elle présente un point d'inflexion pour un pH de 10,8 environ; cela nous montre que nous titrons alors un excès de β-alanine, prouvant ainsi qu'il n'y a pas formation de complexes d'ordre supérieur à deux.

TABLEAU XVII

$(\text{Cu total}) = C_0 = \frac{1{,}5}{40+n}$ $\quad$ HNO_3 initial ajouté $= aC_0 = \frac{2{,}08}{40+n}$

T = 20° ± 0,5

$(\text{R total}) = mC_0 = \frac{4}{40+n}$ $\quad$ KOH ajoutée $= xC_0 = 0{,}680 \frac{n}{40+n}$

Force ionique moyenne : $\mu_m = 0{,}340$ M

n cm³ KOH	pH	$\bar{n}$	(R libre) × 10²	$p(\text{R}^-)$
0	3,31	0,234	9,12	8,39
0,25	3,38	0,247	9,02	8,28
0,50	3,45	0,259	8,92	8,17
0,75	3,52	0,270	8,82	8,07
1	3,60	0,271	8,76	7,95
1,25	3,67	0,282	8,67	7,85
1,50	3,75	0,285	8,61	7,74
1,75	3,82	0,301	8,50	7,65
2	3,90	0,310	8,41	7,54
2,25	3,98	0,325	8,31	7,44
2,50	4,06	0,346	8,19	7,35
2,75	4,15	0,367	8,07	7,24
3	4,23	0,404	7,89	7,15
3,25	4,32	0,444	7,71	7,06
3,50	4,43	0,482	7,53	6,94
3,75	4,55	0,530	7,33	6,82
4	4,66	0,593	7,07	6,72
4,25	4,79	0,661	6,80	6,60
4,50	4,92	0,741	6,49	6,48
4,75	5,06	0,828	6,16	6,36
5	5,22	0,921	5,82	6,22
5,25	5,40	1,019	5,46	6,06
5,50	5,59	1,122	5,09	5,90
5,75	5,78	1,229	4,71	5,74
6	5,98	1,338	4,33	5,58
6,25	6,17	1,449	3,95	5,43
6,50	6,38	1,561	3,57	5,26
6,75	6,59	1,673	3,19	5,10
7	6,85	1,787	2,81	4,90
7,25	7,23	1,899	2,44	4,57
7,50	8,45	2,001	2,10	3,43
7,75	9,32			
8	9,65			

La courbe de formation $\bar{n} = f[p(\text{R}^-)]$ pour ce même titrage est semblable à celle obtenue pour l'α-alanine et de ce fait n'a pas été donnée. Elle montre que $\bar{n}$ varie de 0 à 2 indiquant l'existence probable des complexes CuR^+ et CuR_2. Calculons maintenant les constantes de dissociation.

Détermination des constantes de dissociation.

a) *Méthode utilisant les points* $n = 1/2$ *et* $n = 3/2$ *des courbes de formation*

Toutes les valeurs obtenues sont données par le tableau XVIII. Si nous en faisons la moyenne, nous trouvons :

$$\text{pK}'_1 = 6{,}87 \pm 0{,}03$$
$$\text{pK}'_2 = 12{,}31 \pm 0{,}08$$

valeurs du même ordre de grandeur que celles déterminées par électrospectrophotométrie (6,55 et 12,61).

b) *Méthode d'utilisation directe de la courbe de formation.*

En tous points de la courbe de formation, nous avons :

$$n + (n-1)\frac{1}{K'_1}(\text{R}^-) + (n-2)\frac{1}{K'_2}(\text{R}^-)^2 = 0.$$

Cette équation, appliquée en deux points de la courbe βI, permet de déterminer K'_1 et K'_2.

En faisant le calcul pour 17 couples différents de points, nous avons trouvé 17 valeurs de pK'_1 et pK'_2. Tableau XIX. En éliminant comme cela a déjà été indiqué pour l'α-alanine, les premières valeurs et les dernières nous avons obtenu les moyennes ;

$$\text{pK}'_1 = 6{,}79 \pm 0{,}04 \text{ sur 10 valeurs}$$
$$\text{pK}'_2 = 12{,}18 \pm 0{,}03 \text{ sur 10 valeurs.}$$

c) *Méthode de la pente de la tangeante au point milieu de la courbe de formation*

Pour le titrage βI nous avons obtenu pour $\bar{n} = 1$

$$p(\text{R}^-) = 6{,}10 \quad \text{et} \quad d\bar{n}/d[p(\text{R}^-)] = -0{,}678.$$

En utilisant ces valeurs ainsi que les équations (48) d'une part et (44), (47) et (49) d'autre part, on obtient :

$$\text{pK}'_1 = 6{,}78 \quad \text{et} \quad \text{pK}'_2 = 12{,}20.$$

Les valeurs des constantes obtenues par les trois méthodes utilisées sont très concordantes hormis la première valeur de pK'_1. Celle-ci provient vraisemblablement du fait que ce n'est qu'en première approximation que l'on a :

$$\text{pK}'_1 = p(\text{R}^-)_{\bar{n}=1/2}.$$

et que normalement il faudrait poursuivre le calcul par approximations successives.

Donc, en ne considérant que les complexes formés à partir de l'ion négatif, nous avons montré que les

deux complexes CuR^+ et CuR_2 se formaient réellement et nous avons déterminé leurs constantes apparentes de dissociation.

Envisageons maintenant le calcul des constantes en considérant tous les complexes possibles.

TABLEAU XVIII

Série	Composition	pK'_1	pK'_2
βD	15 cm³ Cu $(NO_3)_2$ 0,1 M. 15 cm³ β-alanine 0,2 M 5 cm³ HNO_3 0,432 M. Titrage par KOH 0,82 M	6,85	12,33
βE	20 cm³ Cu $(NO_3)_2$ 0,1 M. 20 cm³ β-alanine 0,2 M 5 cm³ HNO_3 0,432 M. Titrage par KOH 0,82 M	6,82	12,16
βF	20 cm³ Cu $(NO_3)_2$ 0,1 M. 20 cm³ β-alanine 0,2 M 5 cm³ HNO_3 0,416 M. Titrage par KOH 0,68 M	6,90	12,38
βG	20 cm³ Cu $(NO_3)_2$ 0,1 M. 20 cm³ β-alanine 0,2 M 0 cm³ HNO_3 0,416 M. Titrage par KOH 0,68 M	6,91	12,41
βH	15 cm³ Cu $(NO_3)_2$ 0,1 M. 15 cm³ β-alanine 0,2 M 10 cm³ HNO_3 0,416 M. Titrage par KOH 0,68 M	6,88	12,34
βI	15 cm³ Cu $(NO_3)_2$ 0,1 M. 20 cm³ β-alanine 0,2 M 5 cm³ HNO_3 0,416 M. Titrage par KOH 0,68 M	6,88	12,23

tandis que $\bar{n}'$ et $(R^-)'$ représentent ces mêmes grandeurs dans le cas des deux seuls complexes CuR^+ et CuR_2.

Le calcul se conduit comme pour l'α-alanine à partir des équations (63) et (67) et de cinq points de la courbe de formation.

2. — *Résultats obtenus en faisant l'hypothèse des cinq complexes théoriquement possibles.*

Les valeurs de K'_1 et K'_2 que nous venons de déterminer étant du même ordre de grandeur que celles trouvées par électrospectrophotométrie, cela nous montre que, comme dans le cas de l'α-alanine, les complexes CuR^+ et CuR_2 sont certainement très prédominants. De ce fait, la méthode, établie dans le cas de cinq complexes devrait donner de bons résultats.

Nous rappelons que $\bar{n}$ et (R^-) représentent respectivement les valeurs de la fonction de formation et de la concentration en ion négatif de la β-alanine dans le cas où l'on envisage les cinq complexes possibles,

Les résultats obtenus en nous servant des cinq points suivants de la courbe βI :

$\bar{n}'=0{,}310$ $\bar{n}'=0{,}530$ $\bar{n}'=0{,}742$ $\bar{n}'=1{,}122$ et $\bar{n}'=1{,}562$

conduisent après cinq approximations successives aux valeurs suivantes des constantes :

$pK'_1=7{,}45$ $pK'_2=12{,}92$ $pK_1=1{,}90$ $pK_2<0$ $pK''_2=8{,}11$.

Les valeurs obtenues pour pK'_1 et pK'_2 sont assez différentes de celles trouvées en ne considérant que les deux complexes formés à partir de l'ion négatif. Cela prouve que les trois autres complexes ne sont pas complètement négligeables. Leur influence est d'ailleurs beaucoup plus marquée que dans le cas

TABLEAU XIX

	$\bar{n}=0{,}3$ $\bar{n}=0{,}6$	$\bar{n}=0{,}3$ $\bar{n}=0{,}9$	$\bar{n}=0{,}4$ $\bar{n}=0{,}8$	$\bar{n}=0{,}4$ $\bar{n}=1{,}4$	$\bar{n}=0{,}5$ $\bar{n}=0{,}9$	$\bar{n}=0{,}5$ $\bar{n}=1{,}1$	$\bar{n}=0{,}5$ $\bar{n}=1{,}5$	$\bar{n}=0{,}6$ $\bar{n}=1{,}3$	$\bar{n}=0{,}6$ $\bar{n}=1{,}6$
pK'_1	7,27	7,25	6,96	6,94	6,85	6,84	6,84	6,80	6,80
pK'_2	valeur négative	valeur négative	11,08	12,32	12,12	12,20	12,23	12,18	12,23

	$\bar{n}=0{,}7$ $\bar{n}=1{,}2$	$\bar{n}=0{,}7$ $\bar{n}=1{,}6$	$\bar{n}=0{,}8$ $\bar{n}=1{,}4$	$\bar{n}=0{,}8$ $\bar{n}=1{,}7$	$\bar{n}=1{,}1$ $\bar{n}=1{,}7$	$\bar{n}=1{,}2$ $\bar{n}=1{,}8$	$\bar{n}=1{,}3$ $\bar{n}=1{,}9$	$\bar{n}=1{,}5$ $\bar{n}=1{,}9$	
pK'_1	6,78	6,77	6,76	6,74	6,70	6,52	6,33	6,05	
pK'_2	12,17	12,20	12,16	12,19	12,15	12,03	11,87	11,60	

de l'α-alanine et il est par conséquent intéressant de souligner que dans le cas de la β-alanine la prédominance des complexes CuR^+ et CuR_2 est un peu moins forte que dans le cas de l'α-alanine.

En ce qui concerne les complexes formés à partir de l'ion dipolaire, nous trouvons pour CuR^{++} une constante $pK_1 = 1{,}90$. Par la méthode électrospectrophotométrique et pour une force ionique dix fois plus élevée nous avions obtenu $pK_1 = 1{,}20$. Elles sont du même ordre de grandeur étant donné les variations de force ionique.

Pour le complexe CuR_2^{++}, la constante de stabilité calculée est négative. Comme pour l'α-alanine nous admettrons que ce complexe n'existe que dans une zone trop étroite de pH pour qu'il puisse apparaitre dans un titrage rapide.

Enfin, pour le complexe CuR_2^- nous obtenons $pK''_2 = 8{,}11$ alors que, électrospectrophotométriquement, nous avions trouvé $pK''_2 = 7{,}66$. Ces deux valeurs sont donc du même ordre de grandeur étant donné les différences de force ionique.

Puisque, au cours des titrages, seuls les quatre complexes CuR^{++}, CuR^+, CuR_2^- et CuR_2 se forment, nous devons recalculer leurs constantes en supprimant dans les équations (63) et (67) les termes relatifs à CuR_2^{++}.

Les résultats obtenus en utilisant quatre points seulement de la courbe βI et après quatre approximations successives sont les suivants :

$pK'_1 = 7{,}34$ $pK'_2 = 12{,}82$ $pK_1 = 1{,}71$ $pK''_2 = 7{,}96$.

Appuyée sur des titrages conductimétriques, la méthode de la fonction de formation modifiée permet donc de mettre en évidence les quatre complexes CuR^{++}, CuR^+, CuR_2^-, et CuR_2.

V. — DISCUSSION DES RÉSULTATS.

Le tableau XX rassemble les valeurs des constantes des cinq complexes, obtenues par les différentes méthodes.

L'examen des troisième et dernière colonnes nous montre immédiatement que les valeurs obtenues par électrospectrophotométrie et par la méthode de la fonction de formation sont du même ordre de grandeur ce qui est une garantie certaine de la validité des résultats obtenus.

A. — Détermination des constantes de dissociation vraies des différents complexes.

1. — *Calcul des forces ioniques.*

En procédant de la même manière que pour l'α-alanine nous avons calculé les forces ioniques. Nous avons trouvé pour les mesures électrospectrophotométriques :

$$\mu = 3{,}09 \simeq 3 \text{ M}$$

et $\mu = 0{,}34$ M pour les titrages.

La force ionique est donc environ dix fois plus élevée dans les mesures électrospectrophotométriques que au cours des titrages.

2. — *Détermination des différents coefficients d'activité*

a) *Coefficients d'activité de l'ion cuivrique dans les solutions de* $Cu(NO_3)_2$ *et de* $CuSO_4$ *:*

Les forces ioniques étant les mêmes que dans l'étude de l'α-alanine, les coefficients d'activité du cuivre le seront aussi et nous aurons :

pour $\mu = 3$ M $-\log f_{Cu^{++}} = 0{,}98$

$\mu = 0{,}34$ M $-\log f_{Cu^{++}} = 0{,}34$.

b) *Coefficients d'activité des différents ions de la β-alanine :*

En l'absence de renseignements sur les dimensions des ions de la β-alanine il nous est impossible de cal-

TABLEAU XX

Complexe	pK	Méthode électro-spectrophotométrique.	Méthode de la fonction de formation		
			En ne considérant que les complexes CuR^+ et CuR_2	En considérant l'existence des cinq complexes possibles	En ne considérant que les complexes CuR^+, CuR^{++}, CuR_2^-, CuR_2
CuR^{++} …	pK_1	1,20		1,90	1,71
CuR_2^{++} …	pK_2	2,31		Valeur négative	
CuR^+ …	pK'_1	6,55	6,79	7,45	7,34
CuR_2 …	pK'_2	12,61	12,20	12,92	12,82
CuR_2^- …	pK''_2	7,66		8,11	7,96

culer par les équations (70) et (71) les coefficients d'activité des deux ions $R^{\pm}$ et R^{-}.

Mais, comme il est vraisemblable que ces ions sont assez peu différents de ceux analogues de l'α-alanine, nous prendrons comme valeurs de leurs coefficients d'activité celles déterminées pour l'α-alanine, c'est à dire :

pour $\mu = 3$ M $\quad -\log f_{R^{\pm}} = 0{,}06$ et $-\log f_{R^-} = 0{,}29$

$\mu = 0{,}34$ M $\quad -\log f_{R^{\pm}} = 0{,}02$ et $-\log f_{R^-} = 0{,}18$.

c) *Coefficients d'activité des différents complexes :*

Nous avons fait les mêmes hypothèses que pour les complexes analogues de l'α-alanine, c'est-à-dire que, en ce qui concerne les complexes formés à partir de l'ion R^- nous admettrons d'une part que :

$$\log f_{R^-} \neq \log f_{CuR^+}$$

et d'autre part que :

$$\log f_{CuR_2} \neq 0.$$

Pour ce qui est des complexes formés à partir de l'ion dipolaire nous ne pouvons rien dire à ce sujet. Il en est de même pour le complexe $CuR_2^{\pm}$.

3. — *Calcul des constantes vraies des complexes* CuR^+ *et* CuR_2.

En utilisant les valeurs des constantes apparentes données par le tableau XX, celles des différents coefficients d'activité et les remarques que nous venons de faire nous avons obtenu comme constantes vraies des deux complexes formés à partir de l'ion négatif :

TABLEAU XXI

pK	Electrospectro-photométrie	Fonction de formation
pK'_1 vrai	7,53	7,68
pK'_2 vrai	14,16	13,52

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont moins concordantes que pour l'α-alanine. Cela provient de deux choses différentes; d'une part, nous avons fait l'hypothèse, peut-être pas très exacte, que les coefficients d'activité des ions amino-acides étaient les mêmes que ceux de l'α-alanine; d'autre part, les mesures électrométriques étant, nous l'avons vu, très difficiles avec la β-alanine, les constantes déduites de la méthode électrospectrophotométriques sont peut-être légèrement erronées.

C'est pour cette raison que dans la suite nous avons préféré utiliser les valeurs calculées à partir de la fonction de formation.

B. — Conclusions de l'étude des complexes Cu^{++} — β-alanine.

Ces conclusions vont porter essentiellement sur l'examen des résultats donnés par le tableau XXI et la comparaison de ces valeurs avec celles fournies par d'autres auteurs.

1. — *Complexes formés à partir de l'ion négatif* $H_2N — CH_2 — CH_2 — COO^-$



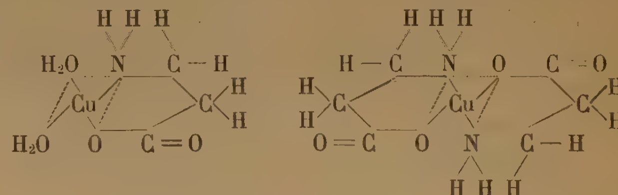
Les deux méthodes utilisées nous ont permis de mettre en évidence les deux complexes $[Cu(H_2N — CH_2 — CH_2 — COO)]^+$ et $[Cu(H_2N — CH_2 — CH_2 — COO)_2]$.

Leurs équilibres de formation sont identiques à ceux des complexes analogues de l'α-alanine qui ont été antérieurement donnés.

L'ion $H_2N — CH_2 — CH_2 — COO^-$ étant tout comme l'ion $H_2N — CH(CH_3) — COO^-$ un groupement



bidentate, il est vraisemblable que ces complexes sont des chélates. Leurs formules doivent donc être les suivantes :



Nous nous apercevons aussitôt que, ces chélates sont des cycles à 6 chaînons alors que les chélates analogues de l'α-alanine ne possédaient que 5 chaînons.

Les constantes de dissociation de ces deux complexes sont :

$$\frac{[Cu^{++}][H_2N—CH_2—CH_2—COO^-]}{[Cu(H_2N—CH_2—CH_2—COO)]^+} = K'_1 \text{ vrai} = 2{,}09 \cdot 10^{-8}$$

$$pK'_1 \text{ vrai} = 7{,}68$$

$$\frac{[Cu^{++}][H_2N-CH_2-CH_2-COO^-]^2}{[Cu(H_2N-CH_2-CH_2-COO)_2]} = K'_2 \text{ vrai} = 3{,}02 \cdot 10^{-14}.$$

$$pK'_2 \text{ vrai} = 13{,}52.$$

Il y a très peu d'auteurs qui ont étudié les complexes Cu-β-alanine et de plus, tous n'ont envisagé que ceux formés à partir de l'ion négatif.

Nous avons rassemblé dans le tableau XXII les quelques valeurs que nous avons trouvées dans la

littérature. Ce sont uniquement des constantes apparentes et hormis celles de Li et Doody pour lesquelles nous avons pu déterminer la force ionique (les auteurs donnent en effet leurs conditions expérimentales) les autres sont données sans que nous puissions savoir pour quelle valeur de la force ionique elles ont été calculées.

Il est vraisemblable que la force ionique des expériences d'Albert (méthode de titrage) est de l'ordre de la nôtre; par conséquent, il y a bonne concordance entre les diverses valeurs obtenues pour pK'_2.

Il nous est difficile par contre de comparer la valeur de pK'_1 donnée par Irving avec les deux nôtres ne connaissant pas la force ionique à laquelle il a opéré. Mais cependant elles sont du même ordre de grandeur.

Nous rappelons que, comme pour les complexes analogues de l'α-alanine, il ne nous a pas été possible de dire si c'est l'ion dipolaire ou la molécule non chargée qui intervient dans la formation de ces complexes.

TABLEAU XXII

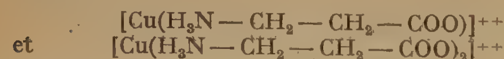
	Irving (30)	Albert (15) Méthode de Titrage	Li et Doody (29) Polarographie $\mu = 0,280$ M	Présent travail	
				Fonction de formation $\mu = 0,340$ M	Electrospectrophotométrie $\mu = 3$ M
pK'_1	7,15			7,34	6,55
pK'_1 vrai				7,60 ± 0,07	
pK'_2	12,80	12,9	12,89	12,82	12,61
pK'_2 vrai				13,8 ± 0,3	

2. — *Complexes formés à partir de l'ion dipolaire*



$$^{+}H_3N - CH_2 - CH_2 - COO^-$$

L'électrospectrophotométrie nous a permis de caractériser les deux complexes chargés deux fois positivement :

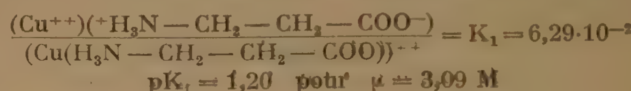


$$[Cu(H_3N - CH_2 - CH_2 - COO)]^{++}$$
et
$$[Cu(H_3N - CH_2 - CH_2 - COO)_2]^{++}$$

tandis que la méthode de la fonction de formation ne met en évidence que le premier; nous avons expliqué ci-dessus les raisons de cette divergence.

Leurs équilibres de formation étant analogues à ceux des mêmes complexes de l'α-alanine, nous ne les avons pas réécrits.

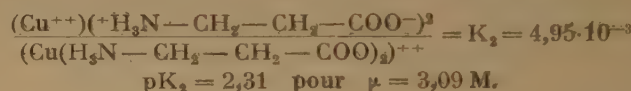
Les constantes de dissociation des complexes que nous allons donner ne sont que les apparentes puisque nous ne connaissons ni $f_{CuR^{++}}$, ni $f_{CuR_2^{++}}$:



$$\frac{(Cu^{++})(^{+}H_3N - CH_2 - CH_2 - COO^-)}{(Cu(H_3N - CH_2 - CH_2 - COO))^{++}} = K_1 = 6,29 \cdot 10^{-2}$$
$$pK_1 = 1,20 \quad \text{pour} \quad \mu = 3,09 \text{ M}$$



et $K_1 = 1,96 \cdot 10^{-2}$ $\quad pK_1 = 1,71$ $\quad$ pour $\mu = 0,340$ M



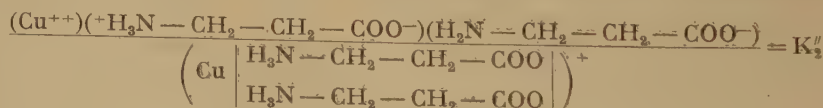
$$\frac{(Cu^{++})(^{+}H_3N - CH_2 - CH_2 - COO^-)^2}{(Cu(H_3N - CH_2 - CH_2 - COO)_2)^{++}} = K_2 = 4,95 \cdot 10^{-3}$$
$$pK_2 = 2,31 \quad \text{pour} \quad \mu = 3,09 \text{ M.}$$

Il nous est impossible de comparer ces valeurs à celles d'autres auteurs, car aucun des trois que nous avons cités plus haut n'envisage ces complexes. Il est vrai que les méthodes employées par eux ne permettaient guère de les mettre en évidence.

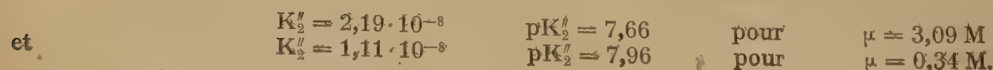
3. — *Complexe de forme mixte.*

Le complexe CuR_2^+ n'a jamais été caractérisé jusqu'ici. Il se forme vraisemblablement suivant l'équilibre V écrit pour le complexe analogue de l'α-alanine.

Sa constante de dissociation apparente est :



$$\frac{(Cu^{++})(^{+}H_3N - CH_2 - CH_2 - COO^-)(H_2N - CH_2 - CH_2 - COO^-)}{\left(Cu \left| \begin{array}{l} H_3N - CH_2 - CH_2 - COO \\ H_2N - CH_2 - CH_2 - COO \end{array} \right| \right)^{+}} = K''_2$$



$K''_2 = 2,19 \cdot 10^{-8}$ $\quad pK''_2 = 7,66$ $\quad$ pour $\quad \mu = 3,09$ M

et $K''_2 = 1,11 \cdot 10^{-8}$ $\quad pK''_2 = 7,96$ $\quad$ pour $\quad \mu = 0,34$ M.

L'étude de la β-alanine a été pour nous l'occasion de comparer à nouveau les valeurs des méthodes électrospectrophotométriques et de la fonction de formation.

Les résultats obtenus par ces deux méthodes étant, cette fois encore, très concordants, nous étudierons les complexes de la phénylalanine en n'employant que la méthode de la fonction de formation puisque celle-ci a été validée deux fois et que de plus elle est beaucoup plus rapide.

BIBLIOGRAPHIE

Elle paraîtra avec le dernier article de cette série.

N° 29. — CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES METALLIQUES DES AMINO-ACIDES

IV. — Phényl-Alanine.

par JEAN CURCHOD

(École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. — Laboratoire de Chimie Physique.)

(Manuscrit reçu le 29.3.55)

SOMMAIRE

L'utilisation de la méthode conductimétrique et de celle de la fonction de formation nous a permis de mettre en évidence les deux complexes CuR^+ et CuR_2 formés à partir de l'ion négatif de la phényl-alanine. Les constantes apparentes de dissociation de ces deux complexes sont données de même qu'un ordre de grandeur de leurs constantes vraies.

I. — INTRODUCTION

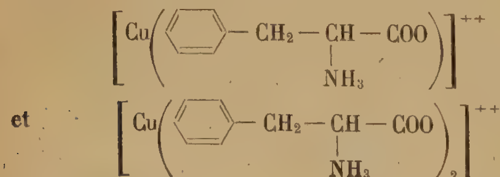
Après avoir précédemment étudié les complexes des α- et β-alanines nous allons envisager maintenant ceux de la phényl-alanine, puis dans une conclusion assez générale nous comparerons les résultats obtenus pour ces trois acides aminés.

Comme l'α- ou la β-alanine, la phényl-alanine peut exister sous les trois formes ioniques R^+, $R^\pm$ et R^- ainsi que sous une forme non chargée R. Les constantes vraies des équilibres de passage d'une forme à l'autre n'ont jusqu'ici jamais été déterminées. Par contre, les valeurs des constantes apparentes K'_A et K'_B ($K'_A = 7{,}41.10^{-10}$ et $K'_B = 1{,}48.10^{-2}$) ont été données par COHN [31] et ce sont celles dont nous nous sommes servis.

On peut établir aisément que de pH = 4,5 à 6,5 environ l'ion dipolaire est très prédominant, mais pour des pH inférieurs ou supérieurs il faut tenir compte respectivement soit des ions positifs soit des ions négatifs.

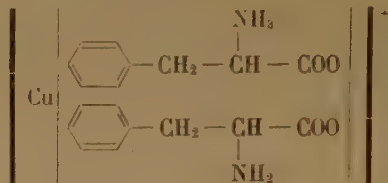
En ce qui concerne les équilibres de formation des complexes entre la phényl-alanine et le cuivre, ils sont identiques à ceux écrits pour l'α-alanine et les constantes de dissociation ont des expressions analogues.

A partir de l'ion dipolaire, nous pourrons avoir les deux complexes :

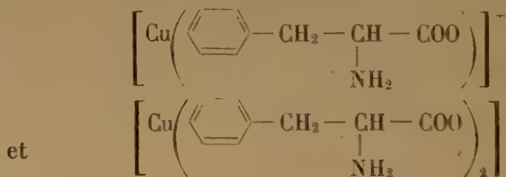


Nous ferons au sujet de la structure de ces complexes les mêmes restrictions que celles faites déjà à deux reprises : nous ne pouvons pas préciser s'ils prennent naissance à partir de l'ion dipolaire ou à partir de la molécule non chargée.

Comme pour l'α- et la β-alanine, nous pourrons avoir le complexe mixte :



Enfin, nous pourrons également avoir les deux complexes formés à partir de l'ion négatif :



que nous écrirons pour simplifier dans la suite de cet exposé : CuR^+ et CuR_2.

Nous avons montré que, dans le cas des α- et β-alanines les deux complexes de cette forme étaient largement prépondérants. C'est pour cette raison que nous n'avons envisagé qu'eux dans la partie expérimentale qui va suivre, partie qui ne comprend, d'ailleurs, qu'une étude conductimétrique et une étude basée sur l'emploi de la fonction de formation.

II. — MÉTHODE CONDUCTIMÉTRIQUE

L'étude conductimétrique des complexes cuivriques de la phényl-alanine a été conduite exactement de la même manière que pour les α- et β-alanines, tout au moins au point de vue appareillage et technique opératoire.

Par contre, étant donné la faible solubilité de la *dl*-phényl-alanine (14,2 g/l à 25°) comparée à celles des α et β-alanines (respectivement 147,5 g/l et 545,5 g/l) nous avons dû employer des solutions dix fois moins concentrées (0,02 M et 0,01 M respectivement en *dl*-phényl-alanine et en $Cu(NO_3)_2$).

Il faut d'ailleurs noter à ce propos, que nous avions songé à utiliser à la place de la *dl*-phényl-alanine, la *d*-phényl en raison de sa solubilité légèrement plus élevée (28,3 g/l à 16°). Mais les titrages effectués ont été impossibles à conduire jusqu'au bout par suite de l'apparition d'une floculation et d'une précipitation dès pH = 4 environ. Au contraire, avec la *dl*-phényl-alanine qui est pourtant environ deux fois moins soluble, rien d'analogue ne se produit et la précipitation d'un composé bleu pâle n'a lieu que plusieurs heures après la fin du titrage. C'est pour cette raison que nous avons utilisé la *dl*-phényl-alanine.

A. — Partie expérimentale.

Nous avons effectué six titrages de $Cu(NO_3)_2$ par la phényl-alanine et réciproquement en faisant varier

TABLEAU XXIII

n cm³ Cu $(NO_3)_2$	1/R expérimental en mhos × 10^4	pH	1/R corrigé en mhos × 10^4
0	5,504	9,94	4,432
0,50	5,382	9,82	4,600
1	5,519	9,73	4,914
1,50	5,640	9,63	5,198
2	5,787	9,52	5,493
2,50	5,910	9,38	5,758
3	6,050	9,15	6,056
3,50	6,165	8,77	6,306
4	6,281	7,23	6,532
4,50	6,506	6,72	6,799
5	6,854	6,50	7,197
5,50	7,267	6,35	7,667
6	7,675	6,23	8,135
6,50	8,071	6,14	8,595
7	8,496	6,07	9,089
7,50	8,953	5,97	9,622
8	9,372	5,90	10,119
8,50	9,814	5,82	10,645
9	10,235	5,77	11,153
9,50	10,661	5,70	11,670
10	11,111	5,64	12,217
10,50	11,574	5,60	12,784
11	12,019	5,52	13,335
11,50	12,469	5,49	13,897
12	12,903	5,43	14,444

Les mesures ont été, en réalité, faites de 0,25 en 0,25 cm³ mais nous avons préféré alléger ce tableau en ne donnant qu'une valeur sur deux.

les concentrations des réactifs. Tous les résultats étant concordants, nous ne donnerons que ceux de deux séries, une dans chaque sens.

1. *Série* A

Nous avons titré par une solution de $Cu(NO_3)_2$ 0,01 M le mélange suivant : — 5 cm³ *dl*-phényl-alanine 0,02 M — 1 cm³ KOH 0,1 M — 94 cm³ H_2O bidistillée.

Les résultats obtenus à la température de 25° sont condensés dans le tableau XXIII, la dernière colonne donnant les valeurs corrigées pour la dilution et la conductibilité des ions H^+ ou OH^- libres.

La figure 29 représente la courbe de ce titrage.

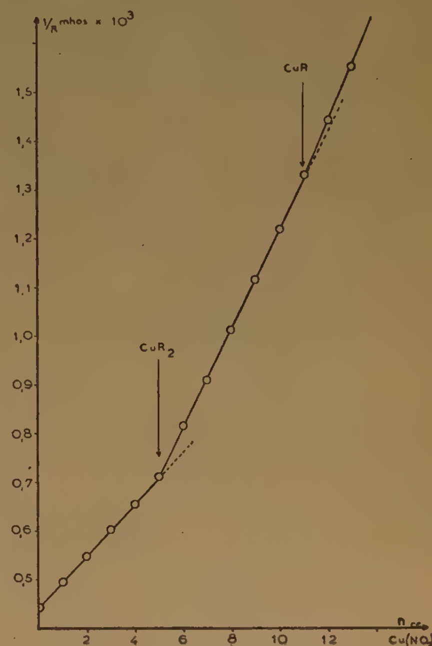


Fig. 29.

Celle-ci possède deux points anguleux, correspondant très exactement, étant donné les concentrations des solutions, aux deux complexes Cu(phénylalanine) et $Cu(phénylalanine)_2$. Ces deux points anguleux se produisent respectivement pour des pH de 6,50 et 5,64 ce qui nous donne une indication sur les zones d'existence de ces complexes.

C'est volontairement que nous avons écrit les complexes de la manière ci-dessus, la courbe de la figure 29 ne nous renseignant que sur le rapport Cu/agent complexant, non sur la charge de l'ion formé. Mais, par analogie, avec ce que nous avons trouvé pour les α- et β-alanines, il est vraisemblable d'admettre que de tous les complexes possibles ce sont les formes CuR^+ et CuR_2 qui sont prépondérantes et qui correspondent aux deux points d'équivalence.

2. *Série* B

Nous avons titré par la *dl*-phényl-alanine 0,02 M le mélange suivant : 10 cm³ $Cu(NO_3)_2$ 0,01 M — 90 cm³ H_2O bidistillée.

Les résultats représentés figure 30 confirment ceux du titrage précédent. Dans les deux cas, on met en évidence deux complexes CuR et CuR_2 et le pH de formation de chacun d'eux est le même quel que soit le sens du titrage.

Mais la figure 30 nous apporte quelques indications

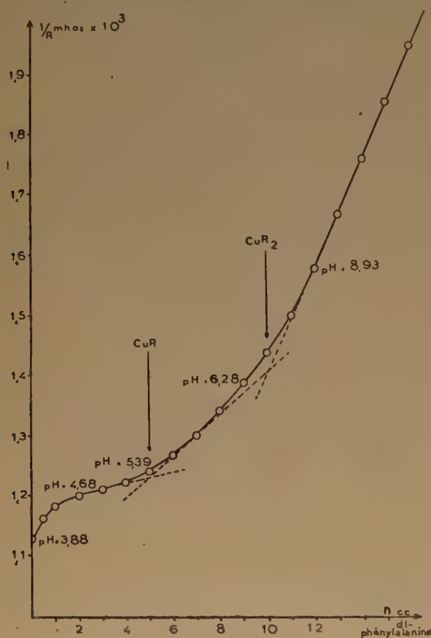


Fig. 30.

complémentaires. Tout d'abord, la courbe possède une pente beaucoup plus grande au début du titrage qu'au voisinage du premier point d'équivalence. Comme pour la β-alanine, ceci semble indiquer l'existence de deux complexes 1 — 1 en équilibre, mais de mobilités différentes; vraisemblablement CuR^{++} et CuR^{+}. Au pH du début du titrage, l'ion plus mobile CuR^{++} est en quantité notable. Puis, le pH augmentant au fur et à mesure de l'addition d'acide aminé, l'équilibre est déplacé dans le sens :



$$CuR^{++} \rightarrow CuR^{+} + H^{+}$$

de telle sorte que, au pH du premier point d'équivalence, l'ion CuR^{+} prédomine largement.

D'autre part, les deux points d'équivalence ne sont pas marqués par des points anguleux nets sur la figure 30, contrairement à ce qui a lieu pour la figure 29, ce qui indique que plusieurs formes ioniques sont en équilibre. La forme ultime CuR_2 non chargée ne subsiste seule qu'à partir de pH = 8 environ.

B. — Conclusion.

La méthode conductimétrique permet donc de conclure avec certitude comme dans le cas des α- et β-alanines, à l'existence de deux complexes Cu(phényl-alanine) et $Cu(\text{phényl-alanine})_2$. En outre, il semble très probable que chacun de ces complexes se trouve sous plusieurs formes en équilibre.

Li et Doody [29] à l'aide de la même méthode ont donné comme rapports des ions phénylalaninate et cuivrique 1,15 et 2,24. Tandis que nous avons trouvé très exactement pour ces mêmes rapports 1 et 2, ce qui est plus satisfaisant.

Nous allons essayer maintenant de déterminer les constantes de dissociation de ces complexes en utilisant la méthode de la fonction de formation.

III. — MÉTHODE DE LA FONCTION DE FORMATION

Les titrages conductimétriques ne permettent d'affirmer avec certitude l'existence que de deux

TABLEAU XXIV

$$(\text{Cu total}) = C_0 = \frac{0{,}2}{70+n} \qquad (\text{HNO}_3 \text{ initial ajouté}) = aC_0 = \frac{0{,}2}{70+n}$$

$$(\text{R total}) = mC_0 = \frac{0{,}6}{70+n} \qquad (\text{KOH ajoutée}) = xC_0 = 0{,}0995\,\frac{n}{70+n}$$

Force ionique moyenne : $\mu_m = 0{,}027$ M

Température = 19°5 ± 0°2

n cm³ KOH	pH	$\bar{n}$	(R libre) × 10²	p (R⁻)
0	2,81			
0,25	2,85			
0,50	2,89			
0,75	2,93	0,002	8,47	8,30
1	2,98	0,057	8,29	8,25
1,25	3,04	0,114	8,10	8,21
1,50	3,10	0,174	7,90	8,15
1,75	3,17	0,234	7,71	8,09
2	3,24	0,300	7,50	8,03
2,25	3,32	0,372	7,28	7,96
2,50	3,41	0,448	7,04	7,88
2,75	3,51	0,531	6,79	7,80
3	3,61	0,620	6,52	7,71
3,25	3,72	0,715	6,24	7,61
3,50	3,84	0,815	5,95	7,51
3,75	3,97	0,920	5,64	7,41
4	4,11	1,029	5,33	7,29
4,25	4,26	1,141	5,01	7,17
4,50	4,42	1,257	4,68	7,04
4,75	4,60	1,375	4,35	6,89
5	4,78	1,495	4,01	6,75
5,25	4,99	1,617	3,68	6,57
5,50	5,23	1,739	3,34	6,37
5,75	5,59	1,862	3,01	6,06
6	6,25	1,984	2,67	5,49
6,25	8,06	2,032	2,54	3,70
6,50	8,61	1,998	2,62	3,21

complexes, vraisemblablement CuR^+ et CuR_2, bien qu'ils suggèrent la possibilité de plusieurs autres. Mais ces deux complexes étant nettement prédominants, nous les envisagerons comme seuls dans la suite des calculs relatifs à la fonction de formation.

La partie expérimentale est absolument identique à celle déjà exposée pour les α- et β-alanines, tant au point de vue de l'appareillage que de la technique opératoire. Par contre, comme pour la méthode conductimétrique, nous avons dû employer des solutions de *dl*-phényl-alanine et de $Cu(NO_3)_2$ respectivement 0,02 M et 0,01 M.

Résultats.

Nous avons effectué huit titrages par la potasse 0,1 M des mélanges Cu $(NO_3)_2$ 0,01 M — *dl*-phényl-alanine 0,02 M — HNO_3 0,1 M en faisant varier les proportions de ces différents composants.

néanmoins les valeurs des constantes de dissociation, obtenues directement à partir de toutes les courbes de formation.

La courbe représentative des variations du pH en fonction de la quantité de potasse ajoutée, d'une part et la courbe $\bar{n} = f[p(R^-)]$, d'autre part, relatives à ce titrage étant analogues à celles obtenues pour l'α-alanine nous ne les avons pas représentées. Elles permettent toutes les deux d'affirmer qu'il n'y a pas lieu d'envisager de complexes d'ordre supérieur à 2.

Détermination des constantes apparentes de dissociation.

Les constantes apparentes de dissociation des deux complexes sont :

$$\frac{(Cu^{++})(R^-)}{(CuR^+)} = K'_1 \qquad \frac{(Cu^{++})(R^-)^2}{(CuR_2)} = K'_2.$$

TABLEAU XXV

Série.	Composition.	pK'₁	pK'₂
pA'	20 cm³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm³ Cu(NO₃)₂ 0,01 M. 1 cm³ HNO₃ 0,1 M 29 cm³ H₂O. Titrage par KOH 0,0995 M	7,88	14,64
pB'	20 cm³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm³ Cu(NO₃)₂ 0,01 M. 5 cm³ HNO₃ 0,1 M 25 cm³ H₂O. Titrage par KOH 0,0995 M	7,89	14,63
pC'	30 cm³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm³ Cu(NO₃)₂ 0,01 M. 5 cm³ HNO₃ 0,1 M 15 cm³ H₂O. Titrage par KOH 0,0995 M	7,81	14,50
pD'	40 cm³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm³ Cu(NO₃)₂ 0,01 M. 4 cm³ HNO₃ 0,1 M 6 cm³ H₂O. Titrage par KOH 0,0995 M	7,78	14,50
pE'	30 cm³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm³ Cu(NO₃)₂. 0,01 M. 2 cm³ HNO₃ 0,1 M 18 cm³ H₂O. Titrage par KOH 0,0995 M	7,83	14,56
pF'	40 cm³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm³ Cu(NO₃)₂ 0,01 M. 2 cm³ HNO₃ 0,1 M 8 cm³ H₂O. Titrage par KOH 0,0995 M	7,79	14,59
pG'	20 cm³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm³ Cu(NO₃)₂ 0,01 M. 2 cm³ HNO₃ 0,1 M 28 cm³ H₂O. Titrage par KOH 0,0995 M	7,93	14,72
pH'	30 cm³ dl phénylalanine 0,02 M 20 cm³ Cu(NO₃)₂ 0,01 M. 5 cm³ HNO₃ 0,1 M 15 cm³ H₂O. Titrage par KOH 0,0995 M	7,85	14,60

Nous ne donnerons les résultats que d'un seul des titrages (tableau XXIV) mais nous indiquerons

Nous les avons déterminées en utilisant les trois méthodes déjà employées pour les α- et β-alanines.

1. — *Méthode utilisant les points $\bar{n} = 1/2$ et $\bar{n} = 3/2$ des courbes de formation.*

Les valeurs obtenues pour les huit séries de mesures ont été rassemblées dans le tableau XXV.

Si nous en faisons la moyenne, nous trouvons :

$$pK'_1 = 7{,}84 \pm 0{,}04 \qquad pK'_2 = 14{,}59 \pm 0{,}06.$$

2. — *Méthode d'utilisation directe de la courbe de formation.*

Nous savons qu'en tous points de la courbe de formation nous avons :

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)\frac{1}{K'_1}(R^-) + (\bar{n} - 2)\frac{1}{K'_2}(R^-)^2 = 0.$$

Cette équation, appliquée en deux points d'une des courbes de formation, nous permet de déterminer K'_1 et K'_2. C'est ce que nous avons fait en nous servant de la série pE′ et en prenant 18 couples de points.

Nous avons trouvé de la sorte 18 valeurs de pK'_1 et pK'_2 (tableau XXVI).

En utilisant ces valeurs ainsi que les équations (48) (*) d'une part, et (44), (47) et (49) d'autre part, on obtient :

$$pK'_1 = 7{,}78 \qquad \text{et} \qquad pK'_2 = 14{,}64.$$

Les valeurs obtenues par les trois méthodes sont très concordantes. Cependant, étant donné que les valeurs déterminées par la première méthode ne sont qu'approximatives, nous prendrons comme valeurs de ces constantes les moyennes de celles obtenues par les deux dernières méthodes, c'est-à-dire :

$$K'_1 = 1{,}80 \cdot 10^{-8} \qquad pK'_1 = 7{,}74$$
$$K'_2 = 2{,}29 \cdot 10^{-15} \qquad pK'_2 = 14{,}64.$$

Détermination des constantes vraies.

En procédant de la même manière que pour les α- et β-alanines et en utilisant l'équation (69), nous avons calculé les forces ioniques moyennes au cours des titrages et nous avons trouvé :

$$\mu = 0{,}027 \text{ M}.$$

Pour cette force ionique et pour les solutions de nitrate cuivrique utilisées nous avons calculé, comme cela a déjà été indiqué, $f_{Cu^{++}}$ et nous avons trouvé :

$$-\log f_{Cu^{++}} = 0{,}12.$$

Comme dans le cas des α- et β-alanines et d'autant plus que la force ionique est environ dix fois plus faible, on peut très raisonnablement admettre en première approximation que :

$$f_{CuR^+} \neq f_{R^-} \neq f_{CuR_2} \neq 1.$$

TABLEAU XXVI

	$\bar{n} = 0{,}1$ / $\bar{n} = 0{,}4$	$\bar{n} = 0{,}1$ / $\bar{n} = 0{,}9$	$\bar{n} = 0{,}2$ / $\bar{n} = 0{,}8$	$\bar{n} = 0{,}3$ / $\bar{n} = 0{,}6$	$\bar{n} = 0{,}4$ / $\bar{n} = 0{,}8$	$\bar{n} = 0{,}3$ / $\bar{n} = 1{,}8$	$\bar{n} = 0{,}4$ / $\bar{n} = 1{,}2$	$\bar{n} = 0{,}5$ / $\bar{n} = 1{,}5$	$\bar{n} = 0{,}6$ / $\bar{n} = 1{,}1$
pK'_1	valeur négative	7,04	7,34	7,41	7,58	7,58	7,64	7,70	7,71
pK'_2	15,29	14,75	14,81	14,91	14,74	14,45	14,58	14,57	14,62

	$\bar{n} = 0{,}6$ / $\bar{n} = 1{,}4$	$\bar{n} = 0{,}6$ / $\bar{n} = 1{,}8$	$\bar{n} = 0{,}7$ / $\bar{n} = 1{,}3$	$\bar{n} = 0{,}9$ / $\bar{n} = 1{,}9$	$\bar{n} = 1$ / $\bar{n} = 1{,}8$	$\bar{n} = 0{,}9$ / $\bar{n} = 1{,}6$	$\bar{n} = 1{,}1$ / $\bar{n} = 1{,}7$	$\bar{n} = 1{,}2$ / $\bar{n} = 1{,}9$	$\bar{n} = 1{,}5$ / $\bar{n} = 1{,}9$
pK'_1	7,73	7,73	7,76	7,76	7,78	7,80	7,80	7,72	7,58
pK'_2	14,60	14,59	14,62	14,65	14,64	14,64	14,65	14,61	14,68

Si nous faisons la moyenne de ces valeurs en éliminant celles qui nous semblent divergentes nous obtenons :

$$pK'_1 = 7{,}70 \pm 0{,}06 \text{ sur 14 valeurs}$$
$$pK'_2 = 14{,}64 \pm 0{,}07 \text{ sur 17 valeurs.}$$

3. — *Méthode de la pente de la tangeante au point milieu de la courbe de formation (série pE′).*

Pour $\bar{n} = 1$ on a $p(R^-) = 7{,}32$

et $$\frac{d\bar{n}}{d[p(R^-)_{\bar{n}=1}]} = -0{,}935.$$

(*) Les relations sur lesquelles nous nous appuyerons dans cet article ont été données dans trois articles précédents.

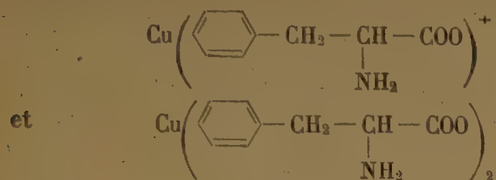
En utilisant les valeurs des constantes apparentes données ci-dessus et les remarques que nous venons de faire au sujet des coefficients d'activité des différents ions, nous obtenons :

$$pK'_1 \text{ vrai} = 7{,}87 \qquad pK'_2 \text{ vrai} = 14{,}77.$$

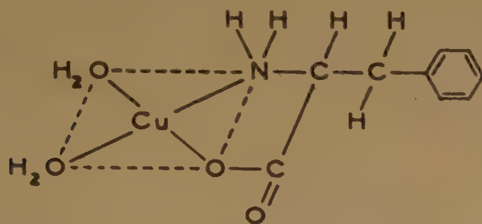
IV. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'étude rapide que nous venons de faire des complexes de la *dl*-phényl-alanine nous a permis de dégager un certain nombre de résultats.

Tout d'abord, au point de vue qualitatif, nous avons pu mettre en évidence les complexes :



dont les équilibres de formation sont semblables à ceux écrits pour l'α-alanine. L'ion négatif de la phényl-alanine étant tout comme les ions analogues des autres alanines, un groupement bidentate, les deux complexes que nous venons d'écrire doivent être des chélates de formules :



Au point de vue quantitatif, les constantes de dissociation de ces complexes sont :

$$\frac{[Cu^{++}]\left[C_6H_5-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COO^-\right]}{\left[Cu\left(C_6H_5-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COO^-\right)\right]^+} = K'_1 \text{ vrai} = 1{,}35\cdot10^{-8}$$

$$pK'_1 \text{ vrai} = 7{,}87$$

$$\frac{[Cu^{++}]\left[C_6H_5-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COO^-\right]^2}{\left[Cu\left(C_6H_5-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COO\right)_2\right]} = K'_2 \text{ vrai} = 1{,}70\cdot10^{-15}$$

$$pK'_2 \text{ vrai} = 14{,}77.$$

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs que nous avons obtenues avec celles, très rares données par d'autres auteurs.

TABLEAU XXVII

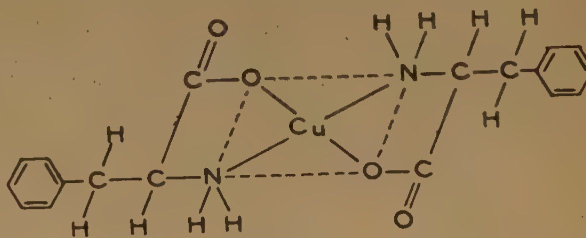
pK	ALBERT [15] Méthode de titrage	LI et DOODY [32] Polarographie $\mu = 0{,}280$ M	Présent travail $\mu = 0{,}027$ M
pK'_1			7,74
pK'_1 vrai...			7,87
pK'_2	14,9	14,7	14,64
pK'_2 vrai...			14,77

CONCLUSIONS

Nous allons commencer par résumer les principaux résultats obtenus dans l'étude des complexes cuivriques des trois alanines puis nous essayerons d'en tirer certaines conclusions.

I. — COMPLEXES MIS EN ÉVIDENCE

En utilisant plusieurs méthodes (électrospectrophotométrie, conductimétrie, fonction de formation) qui permettent certains recoupements, nous avons pu mettre en évidence deux complexes contenant un ou deux groupements acide-aminé pour un atome de cuivre.



C'est l'ion négatif $H_2N - R' - COO^-$ de l'amino-acide qui est l'agent complexant. Le complexe final $[Cu(H_2N - R' - COO)_2]$ a pu être cristallisé dans le cas de l'α-alanine, mais l'ion


$$[Cu(H_2N - R' - COO)]^+$$

n'a pu être étudié qu'en faisant des mesures physico-chimiques qui ne détruisent pas l'équilibre de la solution.

On n'obtient jamais de complexes contenant plus de deux groupements complexants. De plus, pour les α- et β-alanines, la combinaison des mesures spectrophotométriques et électrométriques, ainsi que la méthode de la fonction de formation, nous a permis de déceler des quantités très faibles et dans des zones très étroites de pH de complexes formés soit avec l'ion dipolaire $^+H_3N - R' - COO^-$ (ou la molécule neutre $H_2N - R' - COOH$), soit à la fois avec l'ion dipolaire et l'ion négatif.

L'existence de ces derniers complexes qui n'a jamais été signalée, explique les valeurs fractionnaires anormales trouvées par certains auteurs pour le rapport atome central/groupement complexant.

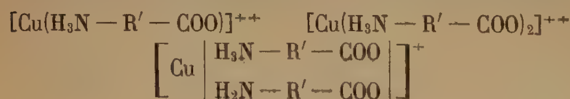
II. — CONSTANTES APPARENTES DE DISSOCIATION DES COMPLEXES, AUTRES QUE CEUX FORMÉS UNIQUEMENT A PARTIR DE L'ION NÉGATIF DE L'AMINO-ACIDE

Le tableau XXVIII groupe pour deux forces ioniques différentes et pour les α- et β-alanines

TABLEAU XXVIII

	Relation d'équilibre	α-alanine		β-alanine	
		$\mu = 0{,}375$ M	$\mu = 3{,}0$ M	$\mu = 0{,}340$ M	$\mu = 3{,}0$ M
pK_1...	$\frac{(Cu^{++})(R^{\pm})}{(CuR^{++})}$	0,72	0,57	1,71	1,20
pK_2...	$\frac{(Cu^{++})(R^{\pm})^2}{(CuR_2^{\pm}{}^{+})}$		3,09		2,31
pK''_2 ..	$\frac{(Cu^{++})(R^{\pm})(R^-)}{(CuR_2^{\pm})}$	8,01	8,12	7,96	7,66

les constantes de dissociation des trois complexes :



III. — CONSTANTES SUCCESSIVES DES COMPLEXES FORMÉS A PARTIR DE L'ION NÉGATIF DES ALANINES

Nous avons condensé dans le tableau XXIX, les valeurs à différentes forces ioniques, des constantes de dissociation des deux complexes prédominants CuR^+ et CuR_2. La valeur correspondant à $\mu = 0$ est celle de la constante vraie.

L'examen de ce tableau montre que, pour les trois acides aminés étudiés, pK'_1 est plus grand que $p\rho'_2$. Il est vraisemblable en effet, que dans une même série, la constante de stabilité (inverse de la constante de dissociation) des complexes successifs décroisse en fonction du nombre de groupements liés; car il est plausible d'admettre qu'il est d'autant plus difficile de fixer un groupement complexant à un atome central qu'il y en a déjà un plus grand nombre qui lui sont attachés.

TABLEAU XXIX

	Relation d'équilibre	α-alanine			β-alanine			φ-alanine	
		$\mu =$ 0	0,375 M	3,0 M	$\mu =$ 0	0,340 M	3,0 M	$\mu =$ 0	0,027 M
pK'_1.....	$\frac{(Cu^{++})(R^-)}{(CuR^+)}$	8,45	8,07	7,51	7,68	7,34	6,55	7,87	7,74
$p\rho'_2$......	$\frac{(CuR^+)(R^-)}{(CuR_2)}$	7,09	6,72	6,52	5,84	5,48	6,05	6,90	6,90
pK'_2.....	$\frac{(Cu^{++})(R^-)^2}{(CuR_2)}$	15,54	14,79	14,03	13,52	12,82	12,60	14,77	14,64
$\Delta = pK'_1 - p\rho'_2$		1,36			1,84			0,97	

En outre, la difficulté de fixer un deuxième groupement complexant sur l'atome central croît dans le sens

phényl-alanine $<$ α-alanine $<$ β-alanine

ce qui peut laisser supposer que le groupement phényle de la phényl-alanine n'est pas dans le même plan que le reste de la molécule puisqu'il ne semble nullement gêner la fixation d'un deuxième groupement complexant.

IV. — ÉTUDE DES STABILITÉS RESPECTIVES DES CYCLES CHÉLATÉS A CINQ ET SIX CHAINONS

Nous avons proposé pour les deux complexes CuR^+ et CuR_2 une structure de chélates; par conséquent, les cycles sont à cinq chaînons pour l'α-alanine et à six pour la β-alanine.

Or, la constante de dissociation correspondante à chacun de ces complexes est plus faible pour l'α-alanine que pour la β-alanine, c'est-à-dire que le chélate à cinq chaînons est plus stable que le chélate à six.

Irving [30] a montré récemment qu'il en était de même pour les chélates cuivriques des éthylènediamines.

Cet effet n'est d'ailleurs pas limité aux cycles chélatés du cuivre; il en est également ainsi avec les chélates des α- et β-alanines avec Co^{++} et Fe^{++}.

On peut donc admettre généralement que les cycles chélatés seront d'autant plus stables qu'ils comporteront moins de chaînons.

V. — COMPARAISON DES STABILITÉS DES COMPLEXES CUIVRIQUES DES AMINO-ACIDES ET DE L'AMMONIAC

On peut comparer au point de vue de leurs constantes de dissociation les complexes des alanines et ceux de l'ammoniac étudiés par Bjerrum [34]. Les valeurs données par cet auteur sont respectivement pour les deux premières cupriammines : $pK_1 = 4{,}0$ et $pK_2 = 7{,}3$.

Pour un même rapport atome central/agent complexant, on constate, pour les α- et les β-alanines, que le complexe formé à partir de l'ion aminé dipolaire est moins stable que la cupriammine correspondante, laquelle est moins stable que le chelate résultant de l'action de l'ion aminé négatif.

Comme les cupriammines sont des « complexes métalliques », il est très plausible d'affirmer que les complexes CuR^{++} et CuR_2^{++} en sont également et que leur moins grande stabilité, par rapport à ceux de l'ammoniac provient de la différence de volume existant entre les groupements complexants.

Nous pouvons conclure, d'une manière générale, que plus un complexe est stable, plus il a de chance d'être un chélate.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. Q. Adams. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 1503.
(2) N. Bjerrum. — *Z. Physik. Chem.*, 1923 **104**, 147.
(3) P. K. Smith, A. C. Taylor et E. R. B. Smith. — *J. Biol. Chem.*, 1937, **122**. 109.
(4) A. E. Martell et M. Calvin. — *Chemistry of the metal chelate compounds.* Prentice Hall Inc. N.-Y.
(5) E. J. Czarnetsky et C. L. A. Schmidt. — *Z. Physiol. Chem.*, 1932, **204**, 129.
(6) P. Job. — *Ann. Chimie*, [10] 1928, **9**, 113.
P. Job. — *Ann. Chimie*, [11] 1936, **6**, 97.
(7) M. Quintin. — *J. Chimie Physique*, 1950, **47**, 898.
(8) H. Boorsook et K. V. Thiman. — *J. Biol. Chem.*, 1932, **98**, 671.
(9) N. A. Poddubnaya et N. I. Gavrilov. — *Zhur. Obschei. Khim.*, 1948, **18**, 1860.
(10) N. C. Li et E. Doody. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1891.
(11) J. Bjerrum. — *Métal Ammine formation in aqueous solution.* Haase and Son, Copenhague, 1941.
(12) M. Calvin et K. W. Wilson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2003.
(13) G. A. Carlson, J. P. Mc. Reynolds et F. H. Verhoek. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1334.
(14) L. E Maley et D. P. Mellor. — *Australian J. of Sc. Research* A 2, n° 4, 578, 1949.
(15) A. Albert. — *Biochem. J.* 46 *Proc. of Biochem. Soc*, XXXIX 1950.
A. Albert. — *Biochem. J.* 1950, **47**, 531.
A. Albert. — *Biochem. J.* 1952, **50**, 690.
(16) D. J. Perkins. — *Biochem. J.* 1952, **51**, 487.
D. J. Perkins. — *Biochem. J.* 1953, **55**, 649.
(17) M. Quintin. — *C. R.*, 1931, **193**, 846.
(18) J. G. Kirkwood. — *J. Chem. Phys.*, 1934, **2**, 351.
(19) A. C. Batchelder et C. L. A. Schmidt. — *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 1121.
(20) P. Ray et D. N. Sen. — *J. Indian Chem. Soc.*, 1948, **25**, 473.
(21) R. M. Keefer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2329.
(22) R. M, Keefer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 476.
(23) C. B. Monk. — *Trans. of Faraday Soc.*, 1951, **47**, 285.
(24) Y. Wormser. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 387.
(25) J. T. Edsall et M. H. Blanchard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2337.
(26) M. May et W. A. Felsing. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 406.
(27) P. L. Kirk, C. L. A. Schmidt et W. K. Appleman *J. Biol. Chem.*, 1929, **81**, 723.
(28) N. S. Mulliken *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 811.
(29) N. C. Li et E. Dooy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 221.
(30) H. M. Irving. — *A discussion on coordination Chemistry.* Butterwick Research Laboratories I. C. I. Sept. 21-22 (1950).
(31) E. J. Cohn et J. T. Esdall. — *Proteins aminoacids, and peptides.* Reinhold publishing Corporation N.-Y 1943.
(32) N. C. Li et E. Doody. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4184
(33) C. B. Monk. — *Trans. of Faraday Soc.*, 1951, **47**, 297
(34) J. Bjerrum. — *Chem. Revs.*, 1950, **46**, 381.

N° 30. — ACTION ENZYMATIQUE SUR UN SUBSTRAT EN ÉQUILIBRE AVEC UNE FORME NON ATTAQUABLE

par Françoise LABEYRIE

[*Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences, Institut de Biologie physicochimique, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 4.10.55.)

RÉSUMÉ

On discute d'abord la cinétique des réactions enzymatiques lorsque les concentrations d'enzyme ne sont pas négligeables par rapport aux concentrations du substrat, d'une manière analogue à celle de Straus et Goldstein, mais en fonction de la représentation graphique d'Eadie $v/e = f(v/e.s)$. On définit les conditions pour lesquelles la pente de la courbe tracée expérimentalement représente bien la constante de Michaelis. Un problème est posé par l'hypothèse de Linderstrom-Lang, Hotchkiss et Johansen concernant le mécanisme des réactions d'hydrolyse enzymatique des protéines : le cas d'un enzyme attaquant un substrat en équilibre avec une forme non attaquable. On calcule la cinétique théorique d'une telle réaction et on cherche la signification de la constante apparente de Michaelis.

L'étude cinétique de la protéolyse par la trypsine de la β-lactoglobuline native et de la même protéine dénaturée par la chaleur (1) nous a conduit à discuter les résultats expérimentaux en fonction de l'hypothèse de Linderström-Lang, Hotchkiss et Johansen (2). D'après cette hypothèse, la protéine à l'état natif n'est pas attaquée par l'enzyme, mais une forme dénaturée, en équilibre avec la protéine native, est seule attaquée.

Nous nous sommes proposé d'étudier théoriquement la cinétique de disparition du substrat apparent, de voir quelle serait la signification de la constante de Michaelis expérimentale obtenue à partir de l'étude des variations de la vitesse initiale de réaction en fonction de la concentration protéique totale.

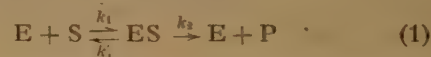
Dans certaines conditions, la concentration du substrat réel de l'enzyme peut être très petite et atteindre des valeurs égales ou même inférieures aux concentrations d'enzyme. On sait qu'il faut alors appliquer la théorie des réactions enzymatiques non pas sous la forme donnée par Henri (3), mais sous la forme générale, comme l'ont fait Straus et Goldstein (4).

Nous allons d'abord établir et discuter la relation générale liant les vitesses de réaction aux concentrations d'enzyme et de substrat pour une réaction enzymatique concernant un substrat simple; nous le ferons sous une forme différente de celle utilisée par les auteurs précités (4) en considérant l'aspect des différentes courbes obtenues avec la représentation graphique d'Eadie (5). Celle-ci consiste à porter les variations de v/e en fonction de $v/e.s$, e et s étant respectivement les concentrations d'enzyme et de substrat.

Nous envisagerons ensuite le cas d'un sustrat en équilibre avec une forme non attaquable. Nous établirons la relation liant les vitesses à la concentration d'enzyme et à la somme des concentrations des deux formes en équilibre.

1- Cas d'un substrat simple.

Considérons le schéma :



$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k'_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P} \qquad (1)$$

k_1, k'_1 et k_2 sont les constantes de vitesse de formation, de dissociation et de décomposition du complexe intermédiaire ES. Si e est la concentration totale en enzyme E, s la concentration totale en substrat S, on peut écrire en appelant p la concentration du complexe ES,

$$\left.\begin{array}{l}(\mathrm{E}) + p = e \\ (\mathrm{S}) + p = s\end{array}\right\} \qquad (2)$$

En écrivant, comme l'ont fait Briggs et Haldane (5), qu'on est en régime stationnaire, c'est-à-dire que la concentration du complexe ES varie peu dans l'intervalle de temps considéré par rapport aux variations de concentration de S (hypothèse justifiée quand la vitesse est constante dans cet intervalle de temps), on a :

$$\frac{dp}{dt} = 0 = k_1(\mathrm{E})(\mathrm{S}) - (k'_1 + k_2)(\mathrm{ES}) \qquad (3)$$

d'où l'on tire, en posant : $(k'_1 + k_2)/k_1 = \mathrm{K}_m$

$$p.\mathrm{K}_m = (e - p)(s - p) \qquad (5)$$

Lorsque, comme l'a supposé Henri (3), p est négligeable par rapport à s, la relation (5) s'écrit :

$$p.K_m = (e - p).s \qquad (6)$$

Comme la vitesse de la réaction est donnée par la relation $v = k_2.p$, on peut écrire dans ce cas particulier :

$$\frac{v}{e} = k_2 - K_m \frac{v}{e.s} \qquad (7)$$

C'est sur cette relation que s'appuie Eadie (6) pour suggérer la représentation graphique suivante : en portant les variations de v/e en fonction de $v/e.s$, on détermine expérimentalement la constante de Michaelis et la constante de vitesse de décomposition du complexe ES, la première par la pente et la deuxième par l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.

Lorsque p n'est pas négligeable par rapport à s, la relation générale (5), conduit aux expressions suivantes :

$$\frac{p}{s} \cdot \left[\frac{K_m}{e} + \left(1 - \frac{p}{e}\right)\right] = \left(1 - \frac{p}{e}\right) \qquad (8)$$

et :

$$\frac{v}{e} = k_2 - \frac{v}{e.s} \cdot \left[e + K_m - \frac{v}{k_2}\right]. \qquad (9)$$

L'expression (9) est la loi générale liant les variations de v/e en fonction de $v/e.s$. On voit tout d'abord que cette fonction n'est pas linéaire, la pente $\left(K_m + e - \frac{v}{k_2}\right)$ variant avec les valeurs de v. Nous allons discuter l'allure des courbes représentant cette fonction suivant les grandeurs relatives des différents termes de la parenthèse.

a) Si $K_m \gg e - v/k_2$, on retrouve la relation (7). Les vitesses sont proportionnelles aux concentrations d'enzyme, la courbe représentative est une droite de pente K_m ; en remplaçant v par sa valeur $k_2.e.s/(K_m + s)$ la condition peut s'écrire :

$$e \ll K_m + s. \qquad (10)$$

Lorsque e est petit par rapport à K_m, cette condition est réalisée quel que soit s, mais si e n'est pas petit par rapport à K_m, la condition (10) n'est réalisée que pour les grandes valeurs de s ; la représentation graphique de v/e en fonction de $v/e.s$ est une courbe dont la tangente est égale à K_m pour les grandes valeurs de s, c'est-à-dire pour les faibles valeurs de $v/e.s$.

b) Si $K_m \sim e - v/k_2$ ou $e \sim K_m + s$, la relation $v/e = f(v/e.s)$ n'est donc pas linéaire, d'autre part les vitesses v ne sont pas proportionnelles aux concentrations d'enzyme. Au point de vue des déterminations expérimentales de constantes de Michaelis, il est très utile de remarquer que ces deux faits sont liés ; en effet il n'est pas toujours facile, quand on ne peut faire varier les concentrations en substrat que dans une faible échelle, de s'apercevoir que la courbe n'est pas une droite, il est beaucoup plus facile d'observer que les vitesses ne sont pas proportionnelles aux concentrations d'enzyme. Dans ces conditions, la pente ne mesure pas la constante de Michaelis.

c) Si $K_m \ll e - v/k_2$ la relation (9) peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{v}{e} - k_2\right)\left(1 - \frac{v}{k_2.s}\right) = 0$$

$v/e - k_2$ ne peut pas être nul, sinon K_m serait négatif, donc :

$$v = k_2.s$$

et l'inégalité $K_m \ll e - v/k_2$ s'écrit :

$$e \gg K_m + s.$$

Lorsque cette condition est remplie, les vitesses de réaction sont indépendantes des concentrations d'enzyme, v/s et $v/e.s$ sont constants. Cette région de courbe sera une droite parallèle à l'axe des ordonnées, d'abscisse k_2/e.

Quand s augmente, il arrive un moment où cette condition cesse d'être réalisée, on passe successivement dans les zones où les conditions *b*) puis *a*) sont effectives.

La figure 1 montre l'aspect des courbes obtenues

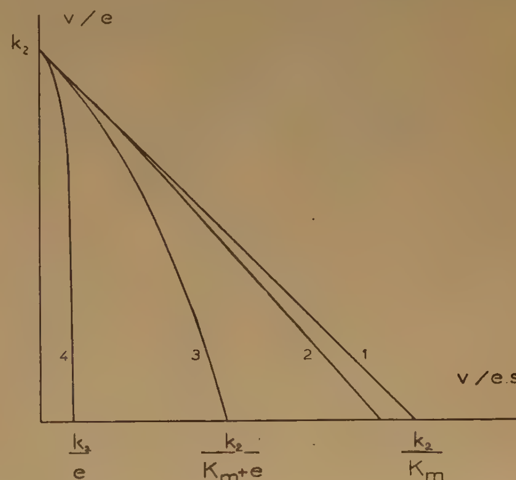


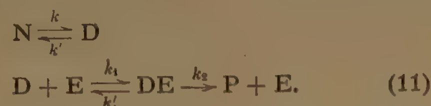
Fig. 1. — Courbes d'Eadie pour les valeurs — 0 — 0,1 — 1 — 10 (courbes 1, 2, 3, 4) du rapport e'/K_m.

suivant les grandeurs relatives de e et K_m. Ces trois allures différentes des courbes obtenues avec la représentation graphique d'Eadie correspondent aux

trois zones de comportement des réactions enzymatiques définies par STRAUS et GOLDSTEIN.

2- Cas d'un substrat en équilibre avec une forme non attaquable.

Nous allons examiner maintenant la signification de la constante de MICHAELIS lorsque la réaction enzymatique se fait par un processus en deux stades selon la schéma :



$$N \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} D$$
$$D + E \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} DE \xrightarrow{k_2} P + E. \qquad (11)$$

C'est ainsi que peut s'exprimer l'hypothèse faite par LINDERSTRÖM-LANG, HOTCHKISS et JOHANSEN comme mécanisme des réactions d'hydrolyse enzymatique des protéines natives : N et D représentant les deux formes native et dénaturée en équilibre. k_1, k_1' et k_2 ont la même signification que dans le schéma 1 ; ils concernent la protéolyse du substrat D. $K_d = k'/k$ est la constante d'équilibre de dénaturation.

On peut envisager un état stationnaire dans lequel les concentrations de D et de DE sont faiblement variables par rapport aux concentrations de N. Ici encore cette hypothèse est valable quand les vitesses sont constantes dans l'intervalle de temps considéré. On peut alors écrire les relations suivantes :

$$(E) + p = e$$
$$(N) + (D) + p = s$$
$$(N).k + p.k_1' = (D).k' + (E)(D).k_1$$
$$p.K_m = (E)(D) \quad \text{avec} \quad K_m = (k_1' + k_2)/k_1.$$

La troisième peut s'écrire;

$$(N).k - (D)k' = p.k_1' + p.k_1.K_m = p.(k_1.K_m - k_1') = p.k_2.$$

En éliminant (N) et (D), on obtient :

$$\frac{p.K_m.(K_d + 1)}{1 + k_2/k} = (e - p)\left(\frac{s}{1 + k_2/k} - p\right). \qquad (13)$$

On voit que cette relation a la même forme que la relation (5).

Nous avons vu dans le premier paragraphe que lorsque pour un substrat simple $e \ll K_m + s$, la pente de la courbe $v/e = f(v/e.s)$ représente bien la constante de Michaelis K_m et les vitesses v sont proportionnelles aux concentrations d'enzyme. Ici cette condition s'exprimera :

$$e \ll \frac{K_m(K_d + 1)}{1 + k_2/k} + \frac{s}{1 + k_2/k}.$$

La relation (13) se simplifiera, quand cette condition est réalisée en :

$$p.K_m(K_d + 1) = (e - p).s.$$

La pente qui mesure la constante de Michaelis, complexe, du système est donc donnée par la relation :

$$K_m' = K_m.(K_d + 1)$$

et la réaction évoluera comme si le substrat à la concentration totale s est attaqué directement par l'enzyme, K_m' étant la constante de Michaelis, on aura :

$$\frac{v}{e} = k_2 - K_m.(K_d + 1).\frac{v}{e.s}.$$

Il faut insister sur le fait que l'aspect des courbes représentatives dépendra non pas des valeurs relatives de e par rapport à $K_m = K_m.(K_d + 1)$ qui est la constante de Michaelis apparente, mais des valeurs de e par rapport à $K_m.(K_d + 1)/(1 + k_2/k)$; cette expression peut être beaucoup plus petite que K_m', et d'autant plus que k_2/k est grand, c'est-à-dire que la vitesse de dénaturation est faible par rapport à la constante de vitesse de protéolyse du substrat D.

L'ordonnée à l'origine donne la valeur de la constante k_2. Lorsque v est proportionnel à e, si l'on compare les résultats donnés par la représentation graphique d'EADIE pour l'attaque apparente de N ou pour l'attaque de D, les deux droites obtenues ont la même ordonnée à l'origine mais des pentes différentes.

Ces résultats ont été appliqués à l'interprétation des données expérimentales concernant la protéolyse des formes native et dénaturée d'une même protéine (1).

Les relations établies sont valables chaque fois que le substrat réel d'un enzyme n'est pas dosable directement mais est en équilibre avec une forme non attaquable, la somme des concentrations de la forme attaquable et de la forme non attaquable étant seule connue.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. LABEYRIE. — *thèse*, Paris, 1955.
(2) K. LINDERSTRÖM-LANG, R. D. HOTCHKISS et G. JOHANSEN. — *Nature*, 1938, **142**, 996.
(3) V. HENRI. — *Lois générales de l'action des diastases.* Thèse, Paris, 1903.
(4) O. H. STRAUS et A. GOLSDTEIN. — *J. Gen. Physiol.*, 1943, **26**, 559.
(5) G. E. BRIGGS et J. B. S. HALDANE, *Biochem. J.* 1925, **19**, 338.
(6) G. S. EADIE. — *Science*, 1952, **116**, 688.

N° 31. — ÉTALONNAGE ABSOLU DU DOSIMÈTRE AU SULFATE FERREUX
Rayons X mous de 10 et 8 KéV,

par M. COTTIN et M. LEFORT.

[*Laboratoire Curie.*]

(*Manuscrit reçu le* 10.10.55.)

SOMMAIRE

Etant donné l'emploi de plus en plus étendu du sulfate ferreux comme dosimètre chimique du rayonnement, nous nous sommes proposés de déterminer le rendement de son oxydation par des rayons X mous (8 et 10 Kév).

L'étalonnage a été fait au moyen d'une chambre absolue type Rogozinski. Les précautions nécessaires ont été prises et on s'est assuré en particulier que le coefficient d'absorption était constant à travers toute l'épaisseur de la solution irradiée. En adoptant 34 eV comme valeur de W, énergie nécessaire pour créer une paire d'ions dans l'air, on trouve une valeur de G égale à 14, 15 ± 0,6 équivalents ferreux oxydés par 100 ev pour les rayons X émis par une anode de molybdène (10 Kev), et 13,40 ± 0,6 pour l'anode de cuivre (8 KeV). Ces déterminations sont en accord avec les valeurs récentes qui ont été obtenues avec les rayons gamma du radiocobalt et les rayons béta du tritium (12,9). Elles montrent nettement que le rendement d'oxydation du sulfate ferreux baisse lorsque la densité linéaire moyenne d'ionisation augmente.

INTRODUCTION

L'oxydation du sulfate ferreux en sulfate ferrique a été proposé par Fricke [1] il y a une trentaine d'années, comme méthode chimique pour mesurer la dose de rayons X ou γ absorbée par une solution aqueuse. Depuis, de très nombreuses déterminations du rendement d'oxydation par unité d'énergie absorbée ont été faites [2] et ont conduit à des résultats assez différents les uns des autres. Ce n'est que tout récemment que l'accord semble se réaliser sur une valeur située aux environs de 15,5 équivalents oxydés par 100 eV, du moins pour des rayons γ ou X durs ou des électrons d'énergie initiale supérieure à 100 KeV. La valeur la plus récente [3] est de 15,45 et les auteurs indiquent une approximation de ± 0,30. Les difficultés provenaient surtout de la mesure physique de la dose et en particulier des aléas créés par les méthodes de mesure par chambre d'ionisation, tant du point de vue des conditions expérimentales, que des constantes admises pour les pouvoirs d'arrêt ou pour l'énergie nécessaire pour créer une paire d'ions dans l'air. Ces questions ont été discutées avec beaucoup de soin par plusieurs auteurs [2,8].

D'autre part le rendement d'oxydation ne semble pas absolument indépendant de la longueur d'onde du rayonnement, du moins lorsque les énergies initiales des électrons sont inférieures à 50 KeV. En particulier, les déterminations récentes [4] faites avec les rayons béta du tritium ont montré que le rendement dans ce cas n'était problablement pas supérieur à 13. Étant donné que dans notre laboratoire un certain nombre d'études ont été faites avec des rayons X mous produits sur des anticathodes de molybdène et de cuivre à des tensions de fonctionnement inférieures à 30 KV, il nous a semblé nécessaire non seulement d'ajouter une donnée supplémentaire aux nombreuses valeurs déjà publiées, mais encore de préciser dans cette région d'énergie, l'allure de la variation du rendement en fonction de la longuer d'onde.

La détermination absolue de la dose par une méthode d'ionisation est facilitée, dans le cas des rayons X mous, par le fait que les électrons secondaires produits dans l'air ont un faible parcours; on peut par conséquent facilement collecter tous les ions produits (y compris ceux des électrons secondaires) avec une chambre de dimensions relativement réduites. On utilise à ces fins une chambre d'ionisation dite absolue. Par contre l'établissement de la correspondance entre l'énergie cédée à un cm³ d'air et celle absorbée dans une certaine profondeur de liquide, est délicat parce que ces rayons mous sont notablement absorbés par de faibles épaisseurs. Il faut donc, d'une part connaître avec le plus d'exactitude possible le coefficient d'absorption, d'autre part, se placer dans des conditions telles que celui-ci reste constant à travers toute l'épaisseur traversée. Cette dernière condition n'est réalisable en principe que si le rayonnement est monochromatique et qu'aucun effet de filtration n'intervienne.

En pratique nous avons déterminé expérimentalement les épaisseurs de liquide pour lesquelles le coefficient moyen varie très peu.

I. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

a) Tube à rayons X. Nature des rayonnements.

Nous avons travaillé essentiellement avec deux longueurs d'onde de rayons X émis par un tube démontable Holweck à anticathode interchangeable de construction Beaudoin.

Le premier faisceau utilisé était produit par une anticathode en molybdène, le tube fonctionnant sous une tension d'environ 30 KV. La longueur d'onde moyenne du rayonnement filtré par 4/100 d'aluminium est voisine de 1,15 Å d'après nos mesures par absorption dans l'aluminium. Elle correspond à un fond continu important superposé à la raie caractéristique de 0,7 Å.

Le second faisceau était produit par une anode en cuivre, à une tension de 15 KV, environ. Dans ces conditions, il n'y a presqu'aucun fond continu, et on a pu mesurer par absorption les longueurs d'ondes caractéristiques des deux raies K_α et K_β du cuivre, de 1,54 et 1,38 Å.

b) Chambre d'ionisation (*).

Nous avons utilisé une chambre absolue préconisée et construite par Rogozinski ([5]). L'écartement de l'électrode collectrice à l'électrode de tension était de 4 cm. L'électrode collectrice est de surface variable grâce au déplacement vertical d'électrodes de garde. Pour chaque mesure on modifie la hauteur de la surface collectrice c'est-à-dire le volume dans lequel on collecte les ions, le courant d'ionisation doit varier proportionnellement. Le détail de fonctionnement de la chambre a été décrit par Rogozinski de façon précise. On trouvera plus loin un exemple de mesure dans la description d'une expérience type.

L'avantage d'une telle chambre d'ionisation est que la méthode même de mesure permet de contrôler son bon fonctionnement (champ uniforme etc...).

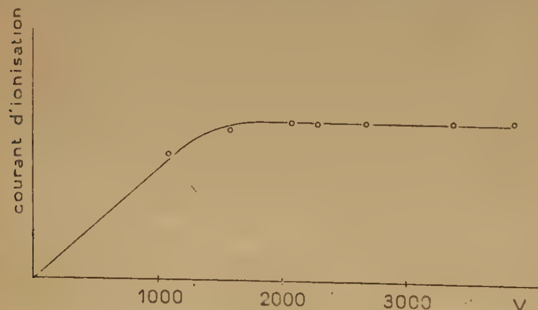


Fig. 1. — Courbe de saturation de la chambre d'ionisation.

(*) Nous remercions M. Rogozinski pour les conseils qu'il nous a donnés sur l'utilisation de cette chambre d'ionisation absolue.

Nous avons appliqué une tension de 3 000 volts sur une des électrodes après avoir vérifié que le courant de saturation était obtenu à partir de 2 000 volts (voir fig. 1). La mesure du courant d'ionisation était faite avec un galvanomètre A.O.I.P. à cadre mobile, très sensible, fonctionnant à la résistance critique, dont on vérifiait avant et après chaque série d'expériences, l'étalonnage absolu par un pont de résistance garanties au 1/10 000, installé à demeure. La sensibilité du galvanomètre était toujours de 0,725 ues par millimètre de déviation du spot lumineux sur une échelle placée à 1 mètre.

c) Dispositif d'irradiation du sulfate ferreux.

La solution de sulfate ferreux dont on voulait déterminer le rendement d'oxydation était placée de façon à être traversée par le même faisceau que le diaphragme d'entrée de la chambre d'ionisation.

Pour cela la cuve de pyrex à fond optique plat qui servait à l'irradiation était placée sur l'ouverture de la chambre, à l'intérieur d'un cylindre fermé dans lequel le faisceau pénétrait par un double diaphragme. Avant et après l'irradiation on enlevait la cuve et on mesurait la dose reçue par la chambre à travers le diaphragme supérieur du cylindre qui délimitait le faisceau d'entrée. On introduisait ensuite la cuve dont le diamètre est beaucoup plus large que celui du faisceau et on irradiait selon les cas pendant une demi-heure à deux heures.

On s'est assuré par de nombreux recoupements, en faisant par exemple varier la hauteur du cylindre, la largeur des diaphragmes, etc..., qu'aucun rayonnement diffusé n'irradiait le liquide sans rentrer dans la chambre d'ionisation au moment des mesures. La figure 2 montre le dispositif utilisé.

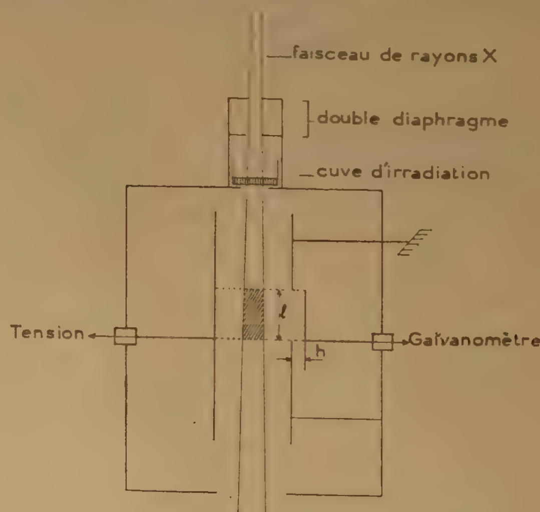


Fig. 2. — Schéma de la chambre d'ionisation et du dispositif d'irradiation.

Les solutions du sulfate ferreux irradiées étaient fraîchement préparées, et très soigneusement contrôlées au point de vue pureté par des irradiations standard avec une source de 90 curies de rayons gamma du cobalt. On vérifiait pour cela qu'en irradiant les solutions avec des doses croissantes, la quantité de sulfate ferrique formée était rigoureusement proportionnelle à la dose, et que la pente de la droite ainsi obtenue était toujours la même. On sait en effet ([7]) que cette droite devient une courbe dont la pente initiale est accrue, lorsque des substances organiques sont présentes, même à l'état de traces. On a toujours utilisé une concentration de 5.10^{-3} M en sel de mohr et 0,1 N en acide sulfurique, pour éviter l'augmentation appréciable du coefficient d'absorption photoélectrique due au soufre de l'acide lorsqu'on travaille avec des solutions 0,8 N en H_2SO_4.

L'épaisseur de liquide irradié était très soigneusement mesurée au 1/100 de millimètre avec une jauge d'épaisseur, avant et après l'irradation. Elle a varié entre 1 mm et 2,25 mm.

Le dosage du sulfate ferrique a été fait par spectrophotométrie, à 304 mμ. Le coefficient d'extinction molaire à 25° C du sulfate ferrique dans H_2SO_4 0,1 N est de 2 190, ce qui semble en bon accord avec les autres auteurs (6).

A une densité optique de 0,1 correspondent $2,75.10^{16}$ mol/cm³ de sulfate ferrique.

II. CALCUL DE LA DOSE ABSORBÉE PAR LA SOLUTION

a) Énergie absorbée par unité de masse de solution.

L'énergie absorbée par unité de masse d'un milieu homogène peut s'écrire :

$$D = F \times E.$$

où F est le flux de rayons X en ergs ou en électrons volts par seconde et E la fraction transférée aux électrons d'un gramme de la substance. Dans un gaz l'énergie moyenne nécessaire pour créer une paire d'ions est W, et si J est le nombre de paires d'ions par gramme de gaz.

$$D_g = WJ = FE_g.$$

La détermination précise de W pour les rayons X dans l'air a donné lieu récemment à des controverses, mais il semble que finalement les auteurs ([2, 8]) sont d'accord pour adopter 34 eV au lieu de l'ancienne valeur de 32,5 eV. Avec cette nouvelle donnée, nous avons calculé que, lorsque le courant d'ionisation produit pour un cm³ dans les conditions standard est de 1 ues/sec, la dose reçue par *gramme d'air* par seconde (débit) est égale à :

$$d_g = JW = \frac{34}{1,293.10^{-3} \times 4,81.10^{-10}} = 54,5.10^{12} \text{ eV g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$4,81.10^{-10}$ ues étant la charge de l'électron.

Pour un liquide, si on ne tient pour le moment pas compte de l'absorption en épaisseur qui fait changer très rapidement F, on a également

$$D_{0,l} = FE_l.$$

L'énergie absorbée par unité de masse de liquide irradié sous la même surface que le gaz est donc

$$D_{0,l} = D_g \times \frac{FE_l}{FE_g} = JW \times \frac{E_l}{E_g}.$$

J est déterminé par la mesure du courant d'ionisation. Le rapport $\frac{E_l}{E_g}$ dépend essentiellement du rapport du nombre d'électrons par gramme des deux substances et du rapport des coefficients d'absorption photoélectrique, puisque dans le cas qui nous intéresse les rayons X sont suffisamment mous pour que pratiquement toute l'absorption soit due à l'effet photoélectrique. Ce rapport qui dépend de la longueur d'onde a été déterminé par plusieurs auteurs.

D'après les tables de Lea ([9]), lorsque la longueur d'onde du rayonnement est comprise entre 1,54 et 1,1 Å, le rapport $\frac{E_l \text{ (eau)}}{E_g \text{ (air)}}$ est de 1,03. Par gramme d'eau on aurait donc un débit spécifique correspondant de :

$$d_{0,l} = 54,5.10^{12} \times 1,03 = 56.10^{12} \text{ eV g}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

On doit noter de plus la température et la pression pour calculer la densité de l'air, ρ, au moment de l'expérience et corriger le calcul de la dose par rapport aux conditions standard en multipliant par le facteur $\frac{0,001293}{\rho}$. Si donc, le courant d'ionisation réellement mesuré est Δi (en ues/sec), la dose absorbée par seconde par gramme sera donnée par

$$d_{ol} = \Delta i \times 56.10^{12} \times \frac{0,001293}{\rho} \text{ eV gr}^{-1}\text{sec}^{-1}.$$

b) Absorption du rayonnement dans la solution d'acide sulfurique 0,1 N

Quelques microns d'eau sont suffisants pour absorber la même énergie qu'un cm d'air dans la chambre d'ionisation. Le flux de rayons X incident

sur une couche plus profonde n'est donc plus le même qu'en superficie et la détermination de dose exposée précédemment ne serait valable que si on pouvait disposer un gramme d'eau en une couche très mince d'épaisseur équivalente à 1 cm d'air. Ce n'est pas le cas dans les irradiations habituelles de solutions aqueuses. On peut cependant calculer facilement la dose absorbée par seconde dans une épaisseur x en intégrant entre 0 et x le flux différentiel qui tombe sur chaque couche dx, à condition toutefois que le coefficient d'absorption μ reste constant. L'énergie absorbée par seconde dans la couche dx au niveau x est

$$dD = d_{0,t}\, e^{-\mu x} dx$$

pour l'épaisseur x on a donc

$$D = d_{0,t} \int_0^x e^{-\mu x} dx = d_{0,t} \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu}.$$

L'énergie réellement absorbée (dose intégrale) par la solution de sulfate ferreux pendant le temps t est donc :

$$Dt = 56.10^{12} \times \frac{0{,}001293}{\rho} \times \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu} \times \Delta i . t , eV.$$

c) **Une dernière remarque concerne l'absorption dans l'air.**

Dans les conditions habituelles le récipient est placé sur la chambre à 7 cm au-dessus du milieu des électrodes où se fait la mesure d'ionisation. Étant donné que le rayonnement est mou, il faut tenir compte de l'absorption dans l'air entre la position de la cuve et celle des électrodes. On a mesuré celle-ci au moyen d'un cylindre de hauteur variable. Les courbes obtenues indiquent qu'il faut faire une *correction de 4* % pour le rayonnement du molybdène (voir fig. 3) et de *10,5* % pour celui du cuivre.

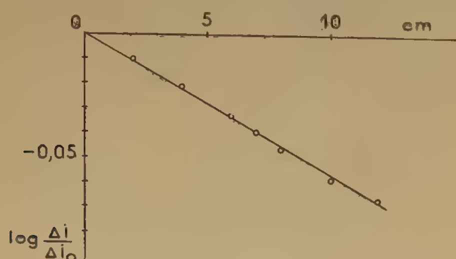


Fig. 3. — Courbe d'absorption dans l'air des rayons X du molybdène

On a d'ailleurs vérifié ces valeurs en plaçant au cours de certaines expériences la cuve d'irradiation à l'intérieur même de la chambre, entre les électrodes. Il n'y a plus, alors, de correction à faire dans le calcul de la dose absorbée dans ce dispositif et on a retrouvé directement les valeurs correctes.

d) **Détermination du coefficient d'absorption et de l'épaisseur de liquide à irradier.**

Pour que le calcul de la dose absorbée soit exact, il est indispensable que le coefficient d'absorption soit constant ou en tous cas il faut choisir une valeur moyenne qui reste très voisine de la valeur vraie pour toutes les épaisseurs. Comme le rayonnement n'est pas monochromatique il est, en effet, impossible d'éviter que les rayons ne deviennent plus durs après la traversée d'une certaine épaisseur.

On a d'abord étudié la courbe d'absorption du rayonnement du molybdène et du cuivre dans l'aluminium, ce qui a permis de s'apercevoir qu'avec certaines précautions on pouvait irradier dans des conditions pour lesquelles le coefficient d'absorption est pratiquement constant. Dans le cas de l'anticathode en molybdène, il faut filtrer le rayonnement par 4/100 de mm d'aluminium afin d'absorber une composante très molle due probablement au tungstène déposé sur l'anode et provenant de l'émission par le filament.

Un dispositif à vis micrométrique enfermant une couche d'eau entre deux lames d'aluminium de 1/100 de mm, nous a permis ensuite de mesurer le coefficient d'absorption dans l'eau. Les courbes de la figure 4 montrent les résultats obtenus en faisant des mesures à la chambre d'ionisation avec un

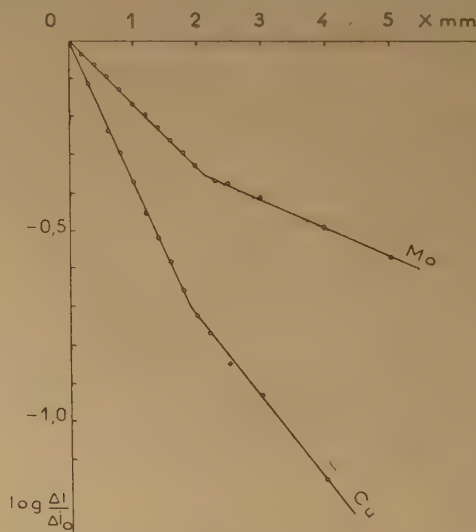


Fig. 4. — Courbes d'aborption dans l'eau :
a) de rayons X du mobybdène
b) — du cuivre

diaphragme de 2 mm de diamètre et en plaçant dans le faisceau des couches d'eau allant de 1/100

à 5 mm d'épaisseur et s'étendant sur 15 mm de diamètre.

On voit que jusqu'à 0,22 cm d'eau on a pu choisir avec une erreur ne dépassant pas 6 % un coefficient de 3.6 cm^{-1} dans le cas du molybdène. Pour le cuivre le choix de μ (8,7 cm^{-1}) est encore plus précis si on se limite à des épaisseurs inférieures à 0,20 cm. Il correspond approximativement aux raies K_α et K_β du cuivre. On a donc fait des irradiations avec des épaisseurs de liquide inférieures à 0,22 cm pour le molybdène et à 0,20 cm pour le cuivre. L'accord remarquable des résultats obtenus en faisant varier l'épaisseur à condition de rester en dessous de ces limites a montré ensuite que le choix des coefficients d'absorption était justifié.

III. MESURES

Voici le processus suivi pour une expérience typique.

1) Préparation de la solution de sulfate ferreux. Vérification de sa pureté par irradiation au radiocobalt.

2) Étalonnage du galvanomètre par résistances calibrées. Tension de 2,08 volts distribuée par un montage potientométrique. $s = 0,725$ ues par mm à 1 mètre.

3) On fait trois mesures de l'épaisseur de liquide irradiée à la jauge de profondeur, dont la moyenne est de 2,33 mm. Le volume de liquide est de 2,25 cm^3.

4) On place le système de double diaphragme à 13 cm du foyer de l'anticathode.

5) On mesure le courant d'ionisation produit par le faisceau en faisant varier *a*) la surface de l'électrode de mesure en modifiant la distance *l* entre les deux électrodes de garde et *b*) la distance *h* entre l'électrode de mesure et le plan des électrodes de garde (voit fig. 2).

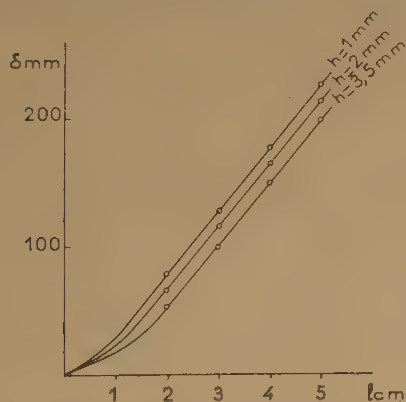


Fig. 5. — Déviation du galvanomètre en fonction de la distance entre les électrodes de garde (voir texte).

Les conditions de bon fonctionnement dans la chambre exigent que l'on obtienne des droites parallèles pour chaque distance *h* lorsque l'on porte le courant en fonction de *l*. La pente de ces droites correspond au courant Δi collecté par cm de hauteur d'électrode. On obtient ainsi

$$\Delta i \text{ moyen} = 36,2 \text{ ues.}$$

6) On note la température : 25°,5, la pression : 760 mm de mercure, d'où la densité de l'air : 0,001188.

$$\frac{0,001293}{\rho} = \frac{1293}{1188} = 1,08.$$

7) On irradie la solution pendant 3 600 secondes.

8) Deuxième mesure de l'ionisation en fin d'irradiation :

$$\Delta i = 50 \times 0,725 = 36,2 \text{ ues.}$$

Deuxième mesure de l'épaisseur de liquide : $x = 0,225$ mm.

$$x \text{ moyen} : 0,229 \text{ mm.}$$

9) Mesure de densité optique de la solution de sulfate ferreux : $d_0 = 0,290$.

Nombre de molécules oxydées :

$$d_0 \times 27,5.10^{16} \times \text{volume de solution}$$
$$= 0,290 \times 27,5.10^{16} \times 2,25 = 17,9.10^{16} \text{ mol.}$$

10) Calcul de la dose :

a) $\mu x = 0,810 \quad e^{-\mu x} = 0,445 \quad \frac{1 - e^{-\mu x}}{\mu} = 0,154$

b) $D = 36,2 \times 0,154 \times 1,08 \times 3600 \times 56.10^{12} \text{ eV} = 1,22.10^{18} \text{ eV}.$

correction de 4 % pour l'absorption dans l'air : d'où,

$$D = 1,27.10^{18} \text{ eV}.$$

11) Rendement radiochimique $G = \frac{17,9}{1,27} = 14,1$.

Nous avons fait un grand nombre d'expérience, de ce type en modifiant l'épaisseur x, la durée d'irradiation, les diamètres du diaphragme. On a vérifié également la loi en $\frac{1}{r^2}$ en faisant varier la distance de l'entrée de la chambre d'ionisation à l'anticathode, et en tenant compte de l'absorption dans l'air.

Nous donnons dans le tableau quelques unes des valeurs trouvées.

TABLEAU I

RAYONS X DU MOLYBDENE. — *Energie d'environ* 10 KeV.

N° expérience	x (cm)	Δi (ues)	Durée (sec)	$\frac{1293}{\rho}$	$\frac{1-e^{-\mu x}}{\mu}$	Dose 10^{18} eV	10^{16} mol	G
2 (*)	0,225	36,2	2700	1,08	0,154	0,910	13	14,03
3	0,225	35,5	1800	1,105	0,154	0,635	8,9	14,05
4	0,170	35,6	2700	1,09	0,127	0,775	10,9	14,1
5	0,128	38	4800	1,085	0,102	1,175	16,4	14,0
6	0,229	36,2	3600	1,08	0,154	1,270	17,9	14,1
8	0,135	29,4	3600	1,10	0,107	1,130	10,2	14,2
11	0,235	39	1800	1,08	0,157	0,720	9,9	14,15
13 (*)	0,225	36,5	3600	1,095	0,154	1,260	18	14,3
								Moyenne : 14,15
RAYONS X DU CUIVRE. — *Energie d'environ* 8 KeV								
1	0,167	50,5	3600	1,10	0,088	1,09	14,8	13,6
2	0,161	48,5	1800	1,10	0,086	0,515	7,1	13,8
3	0,100	48,5	3600	1,107	0,0667	0,80	10,5	13,15
4 (*)	0,146	47,0	2700	1,107	0,082	0,65	8,53	13,15
								Moyenne : 13,4

(*) Expérience où l'irradiation a été faite dans la chambre d'ionisation même et pour laquelle il n'y a pas de correction d'absorption dans l'air à effectuer.

IV. — PRÉCISION DES MESURES

Les deux principales sources d'erreurs systématiques peuvent provenir du choix de la constante W et du rapport $\frac{E_l}{E_g}$.

W semble maintenant pouvoir être considéré comme égal à 34 eV à 1 % près. D'après de nombreux rapports sur la variation du coefficient d'absorption photoélectrique en fonction du nombre atomique du milieu absorbant, on peut penser que la valeur de 1,03 est également à 1 % près.

Parmi nos sources d'erreurs expérimentales, les principales proviennent de la détermination de μ, x, Δi et de la densité optique de la solution irradiée.

Lorsque x est de l'ordre de 0,2 cm, nous estimons que pour chaque expérience l'approximation sur la mesure est de $\frac{2}{100}$. D'après les courbes de détermination du coefficient d'absorption μ, la valeur de 3,6 cm^{-1} pour le rayonnement du molylbdène est choisie avec un écart maximum de $\pm$ 0,1. $\frac{d\mu}{\mu} = \frac{6}{100}$.

L'erreur maximum sur $e^{-\mu x}$ est

$$\mu dx + x d\mu = 3{,}6 \times 0{,}004 + 0{,}2 \times 0{,}2 = 0{,}054.$$

$$d\left(\frac{1-e^{-\mu x}}{\mu}\right) = \frac{d(e^{-\mu x})}{e^{-\mu x}} - \frac{d\mu}{\mu} = \frac{0{,}054}{0{,}5} - \frac{6}{100} \simeq \frac{5}{100}$$

Pour déterminer Δi, les erreurs de lecture au galvanomètre sont négligeables. En traçant les droites représentant le courant d'ionisation en fonction de la distance l entre les électrodes, on fait probablement une erreur maximum de 1 %. En mesurant plusieurs fois la densité optique des solutions de sulfate ferrique on obtient une valeur de la densité optique exacte à 1 % près.

$$\frac{d(\Delta i)}{\Delta i} + \frac{d(1-e^{-\mu x})}{1-e^{-\mu x}} - \frac{d\mu}{\mu} + \frac{d(d_0)}{d_0} = \frac{1}{100} + \frac{5}{100} + \frac{1}{100} = \frac{7}{100}$$

Si on ajoute les 2 % d'erreurs systématiques on peut donner les valeurs de G suivantes :

$$G = 14{,}15 \pm 0{,}6 \text{ pour } 10 \text{ KeV},$$
$$G = 13{,}4 \pm 0{,}6 \text{ pour } 8 \text{ KeV}.$$

V. — VARIATION DU RENDEMENT D'OXYDATION DU SULFATE FERREUX EN FONCTION DU TEL.

Il semble bien établi que le rendement d'oxydation n'est indépendant de l'énergie des particules incidentes ou plus précisément de la densité linéaire d'ionisation que pour des électrons d'énergie initiale supérieure à 50 KeV. On a porté sur la figure 6, en fonction de la densité de transfert linéaire (TEL) défini par ZIRKLE et GRAY (8), en KeV cédés en moyenne par micron de trajectoire, différentes

valeurs de rendements obtenues pour les rayons gamma du radio-cobalt (moyenne de 15,5), pour des rayons X de 220 KV[10,11], pour les rayons beta du

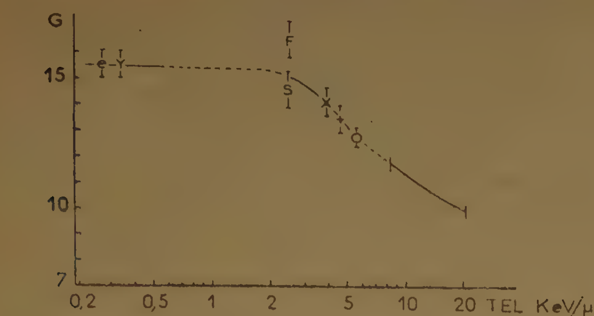


Fig. 6. — Rendement d'oxydation du sulfate ferreux en fonction du TEL.

- e valeur moyenne pour électrons de 1 et 2 MeV.
- γ valeur moyenne récentes pour rayons gamma du colbalt
- F Rayons X de 220 KV. Détermination de FARMER et al.
- S — — de SWALLOW.
- X Rayons X de 10 KeV.
- ⌐ Rayons X de 8 KeV.
- O Rayons bêta du tritium

Ensemble de valeurs trouvées par SCHULER et ALLEN pour des deutons de 6 à 20 MeV.

tritium [4] (12,9), et pour des deutons de 6 à 20 MeV[12] (8 à 11). Le TEL passe de 0,3 KeV/μ pour les électrons de 1 MeV à environ 20 KeV/μ pour les deutons de 5 MeV. Les deux points que nous avons obtenus correspondent à des TEL de 4 et 4,7 KeV/μ. Grâce à eux on peut préciser que c'est pour un TEL compris entre 2 et 3 KeV/μ que le rendement commence à baisser comme l'indique la courbe que nous avons tracée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. FRICKE. — *Am. J. Roentgen.*, 1927, **18**, 430.
(2) N. MILLER. — *Actions chimiques et biologiques des radiations* (Vol. 2) Ed. Masson, Paris, à paraître.
(3) R. H. SCHULER et A. O. ALLEN. — Communication privée.
(4) W. R. Mc DONELL et E. J. HART. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2121.
(5) A. ROGOZINSKI. *J. de Radiol. et Electroradiol.*, 1935, **19**, 693.
(6) H. A. DEWHURST. — *Trans. Far. Soc.*, 1954, **49**, 1174.
(7) C. VERMEIL, M. COTTIN et M. HAISSÏNSKY. *C.R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 542.
(8) L. H. GRAY. — *Actions chimiques et biologiques des radiations* (vol. 1) Ed. Masson, Paris, 1955.
(9) D. E. LÉA. — *Actions of radiations on living cells.* 1955 p. 8 Ed. Cambridge, U. Press.
(10) F. T. FARMER, T. RIGG et J. WEISS. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 3285.
(11) A. J. SWALLOW. *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 585.
(12) R. H. SCHULER et A. O. ALLEN. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 507.

N° 32. — THÉORIE DU MÉCANISME DES RÉACTIONS

I. — Application de la méthode des radioindicateurs à l'étude des substitutions nucléophiles,

par SERGE MAY et RAYMOND DAUDEL

[*Institut du Radium de Paris et Institut de Mécanique Ondulatoire Appliquée à la Chimie et à la Radioactivité, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le 17.10.55.*)

SOMMAIRE

On souligne la rareté des attaques nucléophiles sur les carbones aromatiques. On montre de plus que dans des cas réellement comparables (même log. A, même solvant, même ordre) les réactions nucléophiles mettant en jeu un carbone appartenant à un cycle aromatique correspondent à une barrière de potentiel bien plus forte que celles se produisant sur un carbone saturé. Si au contraire la réaction s'effectue sur un carbone saturé le voisinage d'une double liaison ou d'un cycle aromatique entraîne une baisse notable de la barrière de potentiel.

Introduction.

Avant de chercher l'interprétation d'un certain nombre de faits expérimentaux qui viennent d'être observés en étudiant les réactions d'échanges du type :



$$I-R+\overset{*}{I}^{-}\rightleftharpoons\overset{*}{I}-R+I^{-},$$

nous voudrions revenir sur quelques problèmes généraux que pose l'étude des mécanismes de réactions. Il est d'abord indispensable de distinguer entre la *réaction* chimique et les divers *processus* réactionnels selon lesquels elle procède. Pour plus de clarté, disons que nous appellerons processus élémentaire de réaction toute transformation se faisant au cours d'*un seul choc*. On sait que de nombreuses réactions mettent en œuvre plusieurs chocs successifs et comprennent donc alors plusieurs processus élémentaires de réaction. Il est bien connu qu'on ne doit pas confondre *l'ordre d'une réaction*, somme des exposants des concentrations qui interviennent dans l'expression de la vitesse globale d'une réaction, et la *molécularité d'un processus* réactionnel.

La molécularité d'un processus élémentaire est habituellement définie comme le nombre des molécules qui prennent part au choc engendrant la transformation chimique représentée par le processus et ne coïncide nécessairement avec l'ordre que lorsque la réaction étudiée ne met en jeu qu'un seul processus élémentaire.

Quand une réaction fait intervenir plusieurs processus, successifs, on doit donc tenir compte de la molécularité de chacun d'eux. Lorsque l'un des processus est nettement plus lent que tous les autres, c'est lui qui impose sa vitesse à la réaction totale et l'on appelle alors souvent *molécularité de la réaction* celle de ce *processus déterminant.* HUGHES, INGOLD et PATEL (1) ont introduit un langage un peu différent en appelant molécularité d'un processus (donc éventuellement d'une réaction) le nombre des molécules qui *se transforment* au cours d'un choc.

La différence entre ce langage et le précédent apparaît nettement dans l'exemple suivant :



$$R-X+A\rightarrow A+R^{+}+X^{-}.$$

Ce processus bimoléculaire devient monomoléculaire dans le langage des auteurs anglais.

De tels processus sont très répandus, surtout lorsque A est une molécule de solvant, et c'est pourquoi cette école classe un grand nombre de réactions sous l'étiquette « monomoléculaire ». On éviterait toute confusion en appelant *molécularité apparente* la notion introduite par l'école anglaise.

Nous allons nous occuper ici des substitutions nucléophiles. Aussi, croyons-nous utile de préciser encore certaines nuances à ce sujet. Comme PRÉVOST (2) l'a fait observer, il y a lieu de distinguer entre le *caractère d'une réaction et ceux de ses processus.*

Rappelons que l'attribution d'un caractère à un processus ou à une réaction est purement conventionnel puisqu'il faut distinguer entre le réactif et le substrat. Cette distinction admise, on dira qu'un processus est électrophile, nucléophile ou radicalaire selon le caractère du réactif qui attaque au cours du choc.

Comme pour l'attribution de la molécularité, il serait normal de donner à une réaction le caractère de son processus déterminant lorsqu'il en existe un.

Mais il est essentiel de bien comprendre que si l'on adopte cette nomenclature, la substitution d'un anion par un autre anion pourra être classée comme substitution électrophile. Tel serait le cas de la réaction ([2]) :



$$R - Cl + Ag^+ \rightarrow R^+ + Cl - Ag$$
$$R^+ + X^- \rightarrow R - X.$$

Résultats expérimentaux.

Les tableaux ci-dessous donne les résultats des études cinétiques effectuées jusqu'ici dans le cas du système :



$$R - I + \overset{*}{I}^- \rightleftharpoons R - \overset{*}{I} + I^-$$

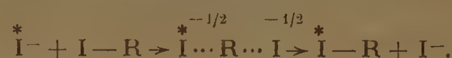
grâce au radioiode.

Pour chaque système on a indiqué le solvant choisi, l'ordre de la réaction, l'énergie d'activation E et le terme log A obtenus en admettant la relation empirique d'Arrhénius :

$$k = A.e^{-E/RT}.$$

Interprétation.

Presque toutes les réactions mettant en jeu un carbone saturé sont d'ordre deux, et des faits bien connus permettent de penser qu'elles résultent d'un unique processus bimoléculaire nucléophile :



$$\overset{*}{I}^- + I - R \rightarrow \overset{*}{I}^{-1/2} \cdots R \cdots I^{-1/2} \rightarrow \overset{*}{I} - R + I^-.$$

Lorsque le carbone attaqué appartient à un cycle aromatique l'ordre deux *est exceptionnel.*

De plus, il a été montré ([18]) que dans ce cas la vitesse des réactions d'ordre un est très sensible à de nombreux facteurs.

TABLEAU I

1° *Attaque sur un carbone saturé.*

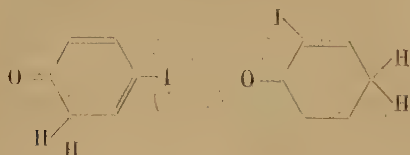
RI.	Solvant	Ordre	Réf.	E en kcal par mol.	log A. (10^4) calculé avec k en $l.mol^{-1}s^{-1}$
iodure d'éthyle	éthanol	2	(20)	21,1 kcal/mol	15,74
	éthanol	2	(3)	19 —	14,20
	acétonitrile	2	(14)	18,55 —	15,29
iodure de propyle	éthanol	2	(20)	21 kcal/mol	15,74
	éthanol	2	(13)	19 —	14,05
	éthanol 90 % + 10 % d'eau	2	(5)	19 —	14,10
iodure d'isopropyle	éthanol	2	(20)	24,3 —	16,46
	éthanol	2	(13)	20,5 —	13,90
	éthanol 90 % + 10 % d'eau	2	(5)	20,5 —	14,05
iodure de butyle *n*	éthanol	2	(3)	19 —	13,91
	éthanol	2	(6)	19,5 —	14,30
	acétonitrile	2	(6)	18,1 —	14,80
	méthanol	2	(6)	18,6 —	13,47
	n-butanol	2	(6)	19,4 —	15,50
	n-hexanol	2	(6)	18,4 —	13,60
	acide acétique	2	(6)	18,2 —	12,54
iodure d'isobutyle	éthanol	2	(3)	19 —	12,90
iodure de butyle secondaire	éthanol	2	(7)	20,5 —	14
iodure de butyle tertiaire	acétonitrile	2(?)	(3)	20 —	15,8
iodure d'amyle normal	éthanol	2	(3)	19 —	14
iodure de 2-heptyle	éthanol	2	(8)	21,8 —	12,9
iodure de cyclopentyle	éthanol	2	(8)	21 —	12,4
iodure de cycloheptyle	éthanol	2	(8)	21,3 —	12,7
iodure de cyclooctyle	éthanol	2	(8)	22 —	12,6
iodure de cyclopentadécyle	éthanol	2	(8)	20,1 —	14,8
iodure de benzyle	méthanol	2	(9)	16,2 —	13,99
	éthanol	2	(9)	17,3 —	15,07
iodure *p.* nitrobenzyle	méthanol	2	(10)	15,57 —	13,78
	éthanol	2	(10)	16,46 —	14,86
iodure d'allyle	éthanol	2	(11)	17,40 —	14,73
acide monoiodoacétique	eau	2	(12)	16 —	13,68
iodoacétate de Na	eau	2	(12)	16 —	12,67
ester méthylique de l'acide iodoacétique	eau	2	(12)	17 —	14,35

Des traces d'oxygène dissous dans les solvants entraînent l'apparition de longues périodes d'induction pendant lesquelles les échanges ne se produisent pas; la présence de laine de verre dans le milieu réactionnel entraîne un ralentissement très net de la vitesse des échanges. Ces faits laissent penser que la réaction met en jeu des radicaux libres et que l'on est très loin d'une *simple attaque nucléophile.*

Ces résultats soulignent donc la *rareté de l'attaque directe d'un carbone aromatique par un réactif nucléophile.*

On pourrait objecter à cette observation la présence dans notre tableau de quelques réactions d'ordre deux en série aromatique. Mais notons d'abord que l'ordre deux n'impose pas nécessairement l'idée d'un processus nucléophile bimoléculaire.

Notons de plus que même s'il s'agissait d'un processus bimoléculaire nucléophile, il ne serait à envisager que dans le cas où le carbone attaqué n'est plus nécessairement strictement aromatique. L'ordre deux apparaît, en effet, pour les ortho et para-iodophénols et pour les ortho et para-nitroiodobenzènes. Dans le premier cas on peut imaginer l'intervention des formes énoliques (21) :



Dans le cas de l'orthonitroiodobenzène (21) il faut noter que l'encombrement stérique qui apparaît entre les groupes NO_2 et I détruit partiellement l'aromaticité. Seul le cas du paranitroiodobenzène ne peut être ainsi interprété.

On pourrait encore opposer à nos conclusions sur la rareté de l'attaque nucléophile sur le carbone aromatique, les réactions d'échanges du type :



$$Ar-Br + \overset{*}{Br}^- \rightleftharpoons Ar-\overset{*}{Br} + Br^-$$

considérées par KIEFFER (22) comme étant d'ordre deux. Mais les constantes k mesurées à une même température par cet auteur varient pour un même corps dans d'importantes limites et ce fait montre que l'on n'est pas non plus ici en présence d'un mécanisme simple.

Au fond, l'attaque nucléophile du carbone aromatique semble ici difficile : la réaction se fait principalement par un autre chemin. En dehors de cette importante observation, peut-on tirer des tableaux précédents d'autres renseignements concernant la relation « réactivité-structure »?

Rappelons qu'il y a lieu d'être très prudent pour conclure dans ce domaine. La constante de vitesse d'une réaction et les grandeurs empiriques E et log A ne sont pas simplement reliées à la structure des molécules réagissantes. Notons qu'en tous cas cette liaison ne peut se faire que si l'on a une idée précise du mécanisme de la réaction. Or même dans le cas d'un processus bimoléculaire, la barrière de potentiel U et les fonctions de partition sont des notions en rapport bien plus direct avec cette structure, mais comme il est bien connu, l'identité :

$$k = A.e^{-E/RT} = \frac{\varkappa T}{h} \frac{f_{M\neq}}{f_A f_B} e^{-U/RT}$$

TABLEAU II

2° *Attaque sur un carbone aromatique.*

IR.	Solvant	Domaine de T°	Ordre	E en k.cal. par mol.	log A (10^5) calculé avec k en l. mol^{-1}. s^{-1}	$10 \cdot k$ à 210°	Ref.
iodobenzène	acétonitrile	180-238°	1	26	8,35	0,000392	13
iodobenzène	2-octanol	200-240°	1	29,15	12,58	0,235	11
p-iodonitrobenzène	acétronitile	180-238°	2	33,5	11,93	0,666	13
—	2-octanol	187-240°	1	37,6	15,72	0,0525	15
o-iodonitrobenzène	acétonitrile	180-238°	2	29	11,59	2,775	13
				22	10,9	8,8	19
—	2-octanol	175-235°	1	20,8	8,86	0,288	19
m-iodonitro-benzène	acétonitrile	180-238°	1	25	9,06	0,0020	13
—	2-octanol	210-246°	1	30,3	12,88	0,1513	19
p-iodophénol	acétonitrile	150-210°	2	23,3	12,93	248	18
—	2-octanol	200-250°	1	25	10,22	0,126	16
o-iodophénol	acétronitrile	240-172°	2	23,6	13,32	443	17
m-iodophénol	—	240-270°	1	36,7	13.76	0,001145	19
p-iodotoluène	—	224-260°	1	34	12,07	0,0005	18
—	2-octanol	100-240°	1	28	11,2	0,0347	17
o-iodotoluène	acétonitrile	200-240°	1	20,72	7,27	0,00795	19
—	2-octanol	200-240°	1	37,4	15,20	0,0178	17
m-iodotoluène	2-octanol	200-240°	1	25,2	9,54	0,01422	17
3-nitro, 4-iodotoluène	acétonitrile	156-230°	1	17,16	7,24	0,302	19

n'entraîne nullement celle de E et U (on se souviendra en particulier que les fonctions / dépendent de T) de sorte qu'il est très difficile d'atteindre expérimentalement la barrière de potentiel et le terme de partition.

Le seul cas vraiment favorable apparaît lorsque l'on désire seulement comparer deux vitesses de réaction pour lesquelles les termes A sont égaux. On démontre qu'alors la différence des énergies d'activation des deux processus mesure également la différence des barrières de potentiel

$$\Delta E = \Delta U.$$

Ce n'est en général que dans ce cas, comme l'ont encore souligné récemment trois remarquables thèses [23] que E est le reflet de certaines grandeurs structurales des molécules réagissantes.

Dans le cas de l'attaque d'un carbone aromatique, nous avons vu qu'il est malaisé de proposer un mécanisme précis pour les réactions d'ordre un que nous avons rencontrées. Si par contre dans cette série les réactions d'ordre deux étudiées résultent d'un simple processus bimoléculaire, l'analogie des termes log A des réactions de l'ortho et du paranitroiodobenzène d'une part, et de l'ortho et du paraiodophénol d'autre part, permet de conclure que dans le premier cas :

$$\Delta U = \Delta E = -3{,}5 \text{ k.cal/mol.}$$

et dans le second :

$$\Delta U = \Delta E = 0.$$

Dans le cas de l'attaquè d'un carbone saturé, si l'on compare les réactions effectuées dans l'éthanol et correspondant à un terme log A compris entre 14 et 15 on note que :

a) Dans le cas des dérivés saturés la moyenne de la chaleur d'activation est de 20 k/cal par mol, la fluctuation autour de cette moyenne étant de l'ordre d'une kilocarie.

b) Dans le cas des dérivés où la liaison CI se trouve au voisinage d'une liaison double ou aromatique (iodure d'allyle, de benzyle), cette moyenne tombe à 17 k/cal, la fluctuation étant inférieure à 1 k/cal. Ce voisinage entraîne donc une chute notable (d'environ 3 k/cal par mol) de la chaleur d'activation, donc de la barrière de potentiel (étant donné l'identité des log A).

Enfin quand on compare, à log A voisins, des réactions d'ordre deux dans l'acétonitrile mettant en jeu un carbone saturé ou un carbone appartenant à un cycle aromatique on s'aperçoit que l'aromaticité entraîne une forte augmentation de la chaleur d'activation donc probablement de la barrière de potentiel.

Divers auteurs [8] [24] ont discuté la variation du terme log A mais nous pensons que dans le cas qui nous préoccupe cette discussion est prématurée étant donné l'imprécision qui règne sur les valeurs de log A. On trouve, en effet, des différences pouvant dépasser l'unité entre les valeurs déterminées par différents auteurs pour la même réaction.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *J. Chem. Soc*, 1933, 526.

(2) *Mécanique Ondulatoire et Cinétique Chimique*, Revue d'optique éditeur 181, 1955.

(3) H. Mc. Kay. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 702.

(4) S. May et B. Giraudel. — *C.R. Acad. Sc. Fr.*, 1952, **235**, 953.

(5) M. B. Neiman — B. A. Kouznetzov et J. M. Chapovalob, *C.R. Acad. Sc. URSS*, 1953, **42**, 611.

(6) R. D. Heyding et C. A. Winkler. — *Canad. J. Chem.*, 1951, **29**, 790.

(7) S. May. — *Thèse*, Sciences, Paris 1955.

(8) S. F. Van Straten, R. V. V. Nicholls et C. A. Winkler. — *Canad J. Chem.* 1951, **29**, 272.

(9) P. Stillson et M. Khan. — *J.A.C.S.*, 1953, **75**, 3579.

(10) L. Purlee, M. Khan et J. L. Rielsomer. — *J.A.C.S.*, 1954, **76**, 14.

(11) S. May, P. Daudel, J. Schottey, M. Sarraf et A. Vobauré. — *J. de Chimie Physique*, 1952, **49**.

(12) H. V. D. Straatin et A. H. W. Sten. — *J.A.C.S.*, 1954, **76**, 14.

(13) A. M. Kristjanson et C. A. Winkler. — *Canad. J. Chem.*, 1951, **29**, 154.

(14) S. May, M. Sarraf, A. Vobauré et P. Daudel. — *C.R. Acad. Sc. Fr.*, 1951, **233**, 744.

(15) S. May et B. Giraudel. — *C.R. Acad. Sc. Fr.*, 1952, **234**, 2280.

(16) S. May et B. Giraudel. — *C.R. Acad. Sc. Fr.*, 1952, **234**, 326.

(17) S. May, B. Giraudel et J. Regnault. — *C.R. Acad. Sc Fr.* 1953, **237**, 613.

(18) S. May, A. Fava et B. Giraudel. — *C.R. Acad. Sc. Fr.* 1953, **236**, 286.

(19) S. May, *Thèse Sciences*, Paris 1955.

(20) H. Seelig et D. Hull. — *J.A.C.S.*, 1942, **64**, 940.

(21) C. Prévost. — Communication personnelle.

(22) Kieffer. — *Thèse*, Sciences, Paris, 1953.

(23) Van Rysselberge, Hannaert et Adam. — *Thèses*, Bruxelles, 1954.

(24) Ivanoff et Magat. — *J. de Chimie Physique*, 1950, **47**, 914

N° 33. — RECHERCHES SUR L'OSMOSE II.

par Jacques DUCLAUX et Charlotte COHN.

Institut de Biologie physico-chimique.

(Manuscrit reçu le 28.10.55*).*

SOMMAIRE

Caractères de l'osmose entre deux liquides différents au travers de la cellophane. Relations avec les actions lyotropes. Cas particulier des solutions aqueuses et choix du deuxième liquide. Emploi du diacétone-alcool et de l'oxyde de mésityle. Procédé de la double osmose. Exemples d'application au traitement des solutions colloïdales : hydroxydes chromique et ferrique, amidon. Application aux solutions de petites molécules.

Dans un premier mémoire (1) nous avons indiqué quelques applications de l'osmose qui se produit entre deux liquides différents séparés par une membrane poreuse. Nous rappelons que cette technique très simple, qui ne demande aucun appareil en dehors de quelques tubes de verre, consiste à remplir un sac poreux d'un liquide que nous appelons le liquide *intérieur* A et à le plonger dans un autre liquide *extérieur* B de nature chimique différente. Dans ce qui suit le sac poreux est un cylindre de cellophane et l'appareil a la disposition générale indiquée par la figure 1. Nous appelons « cellophane »

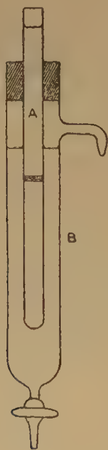


Fig. I.

le produit commercial connu sous ce nom dans les laboratoires; son mode de fabrication n'est pas mentionné mais il ne semble pas douteux que, quelle que soit son origine, il est constitué par de la cellulose régénérée du xanthogénate.

Cette « cellophane » étant vendue en boyaux de plusieurs mètres de longueur, il n'y a pas de limite à la longueur du sac. Dans un de nos appareils elle a atteint 1 mètre. Le débit, qui lui est à peu près proportionnel, a pu atteindre 1 litre par jour et plusieurs litres de liquide A ont pu être traités en une seule opération durant 5 jours. Cependant nous ne recommandons pas un appareil aussi grand à cause de son encombrement et de l'incommodité des opérations. Il est préférable de se limiter à une longueur de 20 centimètres qui s'accommode parfaitement de la verrerie normale du laboratoire, et de faire fonctionner plusieurs appareils en parallèle.

Mécanisme de l'osmose. Le but de ce mémoire étant surtout de fixer quelques conditions pratiques de l'emploi de l'osmose, nous n'y aborderons pas la théorie. Mais nous signalerons quelques faits expérimentaux qui pourront plus tard être utilisés pour l'établir.

Nous avons signalé dans le mémoire 1 que l'osmose de certaines solutions salines (perchlorate de magnésium) était plus rapide que celle de l'eau pure; fait en rapport avec la position des perchlorates dans la série lyotrope. Pour élargir ces résultats nous avons osmosé, contre la méthyléthylcétone, des solutions de divers acides à plusieurs concentrations. La durée de l'expérience était uniformément de 180 minutes et toutes les autres conditions des expériences étaient comparables. Les vitesses de passage de A dans B, en prenant comme unité celle de l'eau distillée, sont données par la figure 2.

Certains acides augmentent la vitesse de l'osmose (qui peut être plus que doublée); d'autres la diminuent. Dans l'ordre des vitesses décroissantes ils se classent ainsi :



$$ClO_4H > NO_3H > HBr > HCl > SO_4H_2, PO_4H_3.$$

C'est l'ordre bien connu de la série lyotrope. Cette relation est évidemment en rapport avec le fait

mentionné dans un mémoire précédent, que les ions placés à une extrémité de la série lyotrope augmentent la solubilité mutuelle de l'eau et de la méthyléthyl-

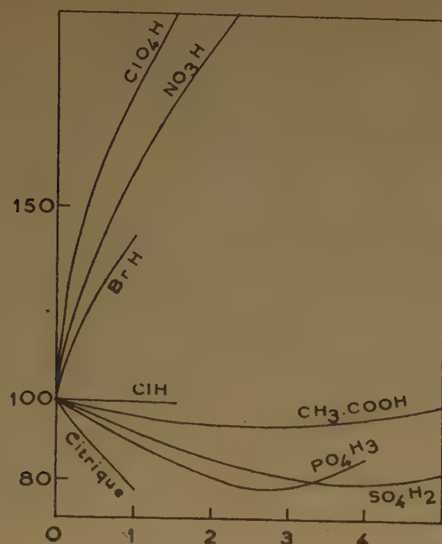


Fig. 2. — Vitesses d'osmose, contre la méthyléthylcétone de solutions aqueuses acides en fonction de la normalité, le chiffre 100 correspondant à l'eau pure.

cétone; en règle générale l'osmose de A vers B est d'autant plus rapide que sa solubilité y est plus grande. Mais cette analogie ne fournit pas à elle seule une explication des particularités de l'osmose, puisqu'elle ne fait pas intervenir la membrane. Il serait vain d'invoquer une « attraction » de la cétone par l'ion lyotrope : l'action étant égale à la réaction, cette « attraction » pourrait tout aussi bien faire pénétrer la cétone dans l'eau (c'est-à-dire retarder l'osmose) que l'accélérer en produisant le passage inverse.

Il est exact que l'acide sulfurique par exemple (qui retarde l'osmose) diminue la solubilité dans l'eau de la méthyléthylcétone, tandis que les acides perchlorique et nitrique produisent les deux effets inverses. Mais avec ClO_4H la vitesse d'osmose augmente encore beaucoup pour des concentrations égales à 1 M, alors que la miscibilité est déjà parfaite pour des concentrations bien inférieures. Les deux effets dérivent de la même cause, mais suivant les lois différentes.

La figure 3 donne le résultat de la même expérience faite avec l'alcool butylique secondaire au lieu de la méthyléthylcétone. Les résultats sont un peu moins réguliers, mais l'ordre des acides est le même. Les différences sont seulement dans les nombres; les augmentations de vitesse sont plus petites et les diminutions plus notables.

Au point de vue des applications pratiques on tirera de ces faits la conclusion que, si l'on doit traiter un liquide par osmose et si on a le choix de l'anion des sels présents, il est beaucoup plus avantageux d'opérer avec un perchlorate ou un nitrate

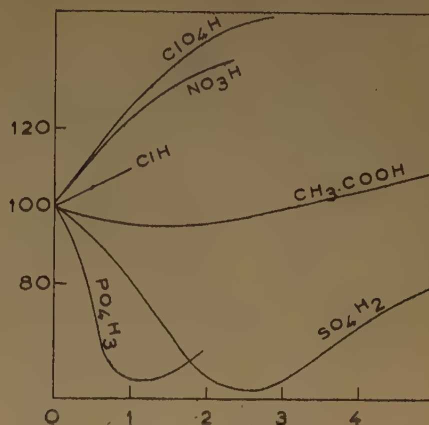


Fig. 3. — Vitesses d'osmose contre l'alcool butylique secondaire de solutions aqueuses acides en fonction de la normalité.

qu'avec un chlorure et surtout, un sulfate, la vitesse de l'osmose pouvant être deux ou trois fois plus grande. En plus, comme on va le voir, l'élimination des impuretés minérales est beaucoup mieux assurée.

Osmose et ultrafiltration. — Nous avons signalé dans le mémoire 1 les analogies entre ces deux techniques et comparé leur efficacité pour le traitement des solutions colloïdales à grains fins. Les débits donnés par l'osmose ne peuvent être atteints par l'ultrafiltration que sous des pressions élevées. Nous avons fait la comparaison avec l'eau pure, d'une part ultrafiltrée et de l'autre opposée pour l'osmose à l'alcool diacétonique, au travers de la même membrane. Pour obtenir la même vitesse de passage en supposant le débit d'ultrafiltration proportionnel à la pression celle-ci aurait dû être de 3,5 atmosphères ou 36 mètres d'eau. Ce chiffre n'a pas de valeur absolue, puisqu'il pourrait être doublé ou au contraire diminué de moitié pour d'autres solutions; mais son ordre de grandeur est correct.

Les rapports théoriques entre l'osmose et l'ultrafiltration ne pourraient être établis que par une étude spéciale. Nous nous bornerons à citer une analogie. On sait qu'une solution de petites molécules traverse sans modification une membrane de collodion, mais qu'avec la cellophane on observe sous de fortes pressions des phénomènes de rétention qui ont été étudiés en particulier par Ambard et Trautmann [2].

L'expérience suivante montre qu'avec certains corps l'osmose donne aussi une rétention considérable qui peut au moins en partie avoir la même origine :

Une solution aqueuse de sulfate de cuivre de densité 1,026 (la densité de la solution saturée étant 1,16) est opposée au diacétone-alcool. Le sulfate étant peu soluble dans cet alcool, il semblerait normal que la solution traverse la membrane et que le sel cristallise à l'extérieur. Au contraire la solution aqueuse se concentre dans le sac, dont le fond se remplit d'une masse de cristaux. Lorsque le volume est réduit à 1/9, l'analyse montre que l'eau osmosée n'a entraîné avec elle que 25 % du sulfate de cuivre qu'elle contenait primitivement, c'est-à-dire que la rétention a été de 75 %. Le rôle actif de la membrane est ainsi clairement démontré. En même temps l'expérience montre que, avec le diacétone-alcool tout au moins, il serait illusoire de vouloir purifier par osmose une solution aqueuse contenant du sulfate de cuivre, et probablement tout autre sulfate.

Choix du liquide organique B. La principale application de l'osmose semble devoir être la purification et la concentration des solutions. Il faut tenir compte de ce que, à mesure que A passe dans B par osmose, B passe dans A par un processus inverse de diffusion au travers de la membrane. Cette diffusion étant un inconvénient évident puisqu'elle introduit une impureté dans la solution étudiée, il faut l'éviter le plus possible. Si l'on peut choisir le liquide extérieur B, il faut le prendre tel que, à la fin de l'opération, le rapport de la quantité Q d'eau osmosée à la quantité q de liquide diffusé soit le plus grand possible.

Ce problème ne comporte pas de solution générale, car le rapport de Q à q n'est pas fixe et dépend en particulier de la durée de l'opération. Nous nous sommes placés dans des conditions pratiques en suivant pendant quelques heures et comparativement, dans des appareils identiques, l'osmose de l'eau dans divers solvants. La figure 4 donne quelques-uns des résultats obtenus. Avec des liquides formés de petites molécules, dont le type est le méthanol, la pénétration par diffusion à l'intérieur du sac est rapide; après 2 heures le liquide intérieur en contient déjà 50 %. L'osmose est lente, sauf tout à fait au début; elle est évidemment gênée par la pénétration rapide de l'alcool. Avec un liquide à molécules plus grosses comme le diacétone-alcool $C_6H_{12}O_2$ l'osmose est au contraire plus rapide pendant plusieurs heures et la pénétration est lente, le liquide intérieur n'en contenant que 16 % après 6 heures. L'alcool ordinaire est intermédiaire, aussi bien pour la vitesse d'osmose que pour la diffusion.

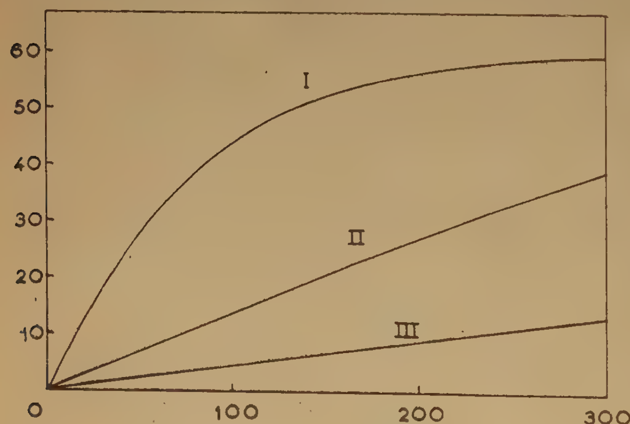


Fig. 4. — En abscisses, le temps en minutes. En ordonnées, proportion volumétrique du liquide extérieur dans le liquide intérieur. I Méthanol. — II Ethanol. — III Diacétone-alcool.

Le liquide organique doit être miscible à l'eau ou du moins y être soluble en quantité notable. En plus il doit être facilement accessible et de valeur peu élevée. Toutes ces conditions étant difficiles à concilier, le choix de B ne peut être que le résultat d'un compromis. Nous avons jusqu'ici employé :

le butanol normal ou secondaire	solubles
la méthyléthylcétone	soluble
la morpholine	miscible
le diacétone-alcool	miscible
l'éther éthylique du glycol	miscible
l'éther butylique du glycol	miscible
la triéthanol-amine	miscible

Les chiffres qui suivent se rapportent à 5 opérations comparatives faites avec un sac de cellophane de 21 centimètres de long et 22 millimètres de diamètre, en opposant 175 cm³ d'eau à divers liquides. Le volume d'eau osmosée après 5 heures était en cm³

Butanol 2	Méthyléthyl-cétone	Diacétone alcool	Eth. Ethyl. glycol	Eth. Butyl. glycol
73	76	142	130	115

La supériorité des trois derniers est manifeste. Aussi nous avons à peu près renoncé à l'emploi du butanol qui nous avait souvent servi au début.

Liquides miscibles et non miscibles. Lorsqu'on opère avec un liquide miscible à l'eau, l'osmose est en général plus rapide. Ce liquide se charge de plus en plus d'eau sans qu'il se produise de séparation et, après quelque temps d'emploi, il faut le renouveler complètement.

Si on opère avec un liquide seulement soluble, à partir d'un certain degré d'hydratation il se séparera en deux couches et il suffira d'évacuer la couche aqueuse, qui est la couche inférieure, en ajoutant la quantité de B qu'elle emporte. Cette manière de faire, en quelque sorte automatique (on peut la rendre automatique par un système de siphons) s'est révélée très avantageuse en pratique. Nous en avons signalé quelques avantages dans le mémoire 1

Il est encore possible d'employer une troisième technique consistant à ajouter au liquide miscible un autre, insoluble ou très peu soluble dans l'eau.

Il retarde la diffusion de B vers A et provoque après hydratation la séparation du liquide extérieur en deux couches. Dans nos expériences avec le diacétone-alcool nous avons employé, pour les raisons qui seront données plus loin, l'oxyde de mésityle, avec de très bons résultats.

Durée de l'opération. Si l'opération est indéfiniment prolongée, la composition des liquides tend à devenir la même des deux côtés de la membrane et la vitesse de l'osmose tend rapidement vers 0. Il est en général préférable de renouveler le liquide extérieur deux fois par jour. Le principal défaut d'une opération trop longue est, qu'à la fin, la diffusion de B vers A continue à se produire de telle manière que le liquide intérieur devient de plus en plus impur sans que son volume diminue notablement.

Il est curieux que dans les conditions de la pratique, lorsque la vitesse de l'osmose est devenue trop faible pour qu'il soit intéressant de continuer, la concentration de B dans A quelle que soit sa nature, est toujours à peu près la même, de l'ordre de 30 %. Il en résulte un nouvel avantage des liquides à haut poids moléculaire, si du moins c'est leur concentration moléculaire qui les rend nuisibles plutôt que leur concentration pondérable.

On peut admettre comme donnée pratique que 1 volume de diacétone-alcool peut absorber 1 volume d'eau sans que la vitesse d'osmose diminue trop.

Osmose double. De toute manière le liquide intérieur est mélangé à la fin de l'opération, avec une certaine quantité de B. Si on cherche à l'enlever par dialyse le volume augmente et on perd une partie notable de ce qu'on a gagné.

Il vaut mieux avoir recours à la *double osmose* dont voici un exemple, montrant l'avantage sur la dialyse :

Un mélange d'eau avec 30 % de diacétone-alcool est dialysé contre l'eau pure pour la débarrasser de l'alcool. Le volume *augmente* dans le rapport de 1 à 1,9.

Un mélange analogue, mais contenant 50 % de diacétone-alccol, est mis à osmoser contre de l'oxyde de mésityle. Le volume *diminue* de 50 à 24 cm^3. En 6 heures le mélange a perdu 19 cm^3 d'alcool et 7 cm^3 d'eau, c'est-à-dire qu'on a éliminé les 2/3 de l'impureté en concentrant encore deux fois.

Le choix du troisième liquide est très important. Dans une expérience analogue nous avons employé l'éther sans aucun résultat.

Emploi du diacétone-alcool. Le nom de ce solvant est revenu plusieurs fois dans ce qui précède. Il est devenu un produit industriel; nous devons celui dont nous nous sommes nous servis à l'obligeance de la Société Shell-Chimie. Si l'on doit l'employer pour l'osmose il est intéressant de connaître son pouvoir solvant pour les sels minéraux; car il ne peut éliminer pratiquement que ceux qu'il dissout. Il a été peu étudié; d'après FUGE, BOWDEN et JONES [3] qui en ont donné les propriétés physiques, il dissout notablement LiCl, LiBr, $CaBr_2$ $SrBr_2$; beaucoup moins KCl, NaCl, $SrCl_2$ et presque pas $BaCl_2$. Nous n'avons pas fait de mesures précises et avons seulement cherché quels étaient les sels les plus solubles en présence d'eau, c'est-à-dire dans les conditions de la pratique.

En mélangeant des volumes égaux de diacétone-alcool et de solution saturée de sel à la température ordinaire, on n'observe aucune précipitation ni démixtion avec :

Chlorures de Mg, Co, Cr, Li
Nitrate de Ca
Salicylate de Na

Les sels suivants précipitent, avec ou sans formation de deux couches liquides :

Chlorures de K, NH_4, Ba, Mn, Na
Acétates de Cu, Zn
Nitrates de NH_4, Sr, Ba
Phosphates de K, Na, NH_4 (mono ou dimétalliques)
Oxalates et chromates de K, Na, NH_4
Sulfates de K, Na, Cu, Fe ^{II}, Mg, Ni, Zn; aluns de K, Cr, Fe.

En mélangeant 1 vol de solution saturée avec 1 vol d'eau et 1 vol d'alcool on n'a pas de cristaux avec un grand nombre de chlorures, nitrates, acétates, tandis que la plupart des sulfates ou phosphates se séparent au moins partiellement. Tous ces essais, dont nous ne donnons pas le détail, montrent qu'en général la solubilité est fixée par la position de l'anion du sel dans la série lyotrope. On ne pourra donc pas éliminer facilement les sulfates, phosphates etc... tandis que les bromures, iodures, perchlorates seront en général favorables.

Le seul inconvénient du diacétone-alcool est son instabilité. Elle ne se fait pas sentir pendant l'opération d'osmose. Mais il serait évidemment souhaitable de pouvoir le séparer de l'eau qu'il a absorbée et de le régénérer par distillation en vue d'une deuxième opération. Effectivement le diacétone-alcool peut très bien être distillé sous la pression atmosphérique vers 160°. Mais il se forme avec l'eau un azéotrope et ses solutions aqueuses diluées ne peuvent pas être concentrées par distillation; il faut d'abord absorber la plus grande partie de l'eau par un sel tel que le carbonate de potassium ou le sulfate d'ammonium. De plus, chauffé en solution alcaline il se décompose en acétone, et chauffé en solution acide il se déshydrate en oxyde de mésityle. Dans ces conditions, bien que nous ayons quelquefois pu le régénérer, cette opération n'est

pas intéressante et nous y avons finalement renoncé; les résidus d'osmose sont transformés en acétone ou en oxyde de mésityle par des opérations de distillation très simples dont le rendement est pratiquement quantitatif. L'oxyde de mésityle peut être réemployé dans l'opération de l'osmose double décrite plus haut.

Traitement des solutions colloïdales. L'osmose est la méthode de choix pour le traitement des solutions colloïdales à grains très fins, organiques ou minérales. On sait que l'ultrafiltration, qui rend des services inestimables dans l'étude des colloïdes à gros grains, n'est pas pratiquement applicable aux petits, par ce qu'elle conduit à l'emploi de membranes à pores très fins dont le débit est très faible. Il est assurément possible d'augmenter ce débit par l'emploi de hautes pressions et des résultats remarquables ont été obtenus ainsi par AMBARD et TRAUTMANN (2) et par van Oss (4). Mais leur technique exige l'emploi d'appareils spéciaux qui ne se trouvent pas dans l'outillage normal d'un laboratoire, tandis que l'osmose n'en demande aucun.

A titre d'exemple nous allons indiquer quelques résultats obtenus par osmose et qui n'auraient pu être atteints que très difficilement par d'autres méthodes.

Hydroxyde de chrome. Les hydrosols de ce produit sont particulièrement intéressants par ce qu'ils se trouvent dans la zone de passage, très mal connue, entre le cristalloïde et le colloïde.

La condensation du monomère $Cr(OH)_3$ donnant progressivement des particules de plus en plus grosses, nous pouvons convenir d'appeler *limite de l'état colloïdal* la première particule qui ne traverse plus la cellophane. Son isolement par ultrafiltration est impraticable à cause de son extrême petitesse.

A une solution de 10 grammes de chlorure chromique cristallisé (sel vert) dans 50 cm³ d'au on ajoute par petites portions 10 cm³ d'ammoniaque du commerce diluées dans 50 cm³ d'eau. Le précipité formé se redissout immédiatement sans que le liquide change d'aspect. Etendu à 500 cm³, il devient rapidement violet. Il est osmosé contre un mélange de 450cm³ de diacétone alcool et 450 d'oxyde de mésityle. La plus grande partie du chrome traverse la membrane et vient colorer en violet le liquide extérieur; l'expérience est interrompue quand le volume est réduit à 60 cm³. La proportion de produit colloïdal retenu est très faible, peut-être de l'ordre de 1 % ou moins. Mais elle suffit pour donner au liquide une coloration très différente de celle du liquide initial et beaucoup plus verte, tandis que la couleur de la fraction osmosée n'a pas changé. Nous voyons ainsi que les plus petites particules colloïdales sont vertes et, que, par suite, la couleur est liée au degré d'agrégation.

Nous avons pu préparer la de même manière, en quantité plus grande permettant une étude sommaire, le premier hydroxyde de fer colloïdal limite existant en présence d'un excès de monomère. Un hydrosol rouge a été préparé par hydrolyse du chlorure ferrique versé dans l'eau bouillante, et osmosé contre le mélange diacétone-alcool et oxyde de mésityle. La partie colloïdale a été intégralement retenue et le volume a passé en 6 jours de 765 à 158 cm³. Une deuxième osmose de 36 heures contre de l'alcool diacétonique pur a réduit ce volume à 64 cm³ et enfin en employant la double osmose contre l'oxyde de mésityle pur il a diminué en 24 heures jusqu'à 23 cm³, c'est-à-dire que la concentration en colloïde avait augmenté dans le rapport de 1 à 35, et était devenue à la fin environ de 3 %.

Ce premier produit colloïdal a des propriétés différentes de celles de l'hydroxyde ordinaire obtenu par dialyse. Il peut être amené à dessiccation complète sans perdre sa solubilité, à la condition que la dessiccation soit faite à basse température et dans un air humide. Le produit sec peut être redissous dans moins de 1,5 fois son poids d'eau et la solution reconstituée a le même aspect que la solution primitive. Toutes ces propriétés sont anormales pour un colloïde classé généralement comme « hydrophobe » et qui est en fait plus soluble que le chlorure de sodium. Sa composition s'exprime par la formule $FeCl_3$, $10\ Fe(OH)_3$, *aq*.

La même technique a été appliquée à l'*amidon*. Nous ne rappellerons que pour mémoire les discussions relatives à l'amylose et l'amylopectine. Il est souhaitable de retirer de l'amidon un constituant hydrosoluble par la méthode la plus douce possible et en particulier à froid. On sait qu'il abandonne une partie de sa substance aux solutions aqueuses de sels lyotropes, dont l'action paraît purement physique. En soumettant de la fécule de pommes de terre à des solutions de perchlorate de magnésium de densité croissante on voit qu'elles n'enlèvent absolument rien tant que leur densité n'atteint pas 1,146; l'iode ne donne aucune coloration. Dès que celle-ci apparaît, elle devient rapidement intense. Le produit qui a subi la moindre altération est le premier qui se dissout; il est nécessairement en solution très diluée (moins de 1/1 000)

Un volume de 710 cm³ de cette solution a été osmosé, toujours contre le mélange de diacétone-alcool et d'oxyde de mésityle. Il s'est réduit à 100 cm³ et la plus grande partie de l'amidon (0,3 g) a précipité. L'étude de ce produit est en cours; il représente sans doute la plus petite molécule méritant le nom d'amidon et existant dans le produit naturel.

Des essais faits sur les *dextrines* n'ont pas donné le résultat attendu. Un empois d'amidon a été saccharifié jusqu'à ce que la coloration par l'iode tourne au violacé. Par osmose une partie seulement de la dextrine traverse la membrane; sa coloration par l'iode est plus rouge que celle de la fraction restante. La membrane est trop poreuse pour

arrêter les dextrines les plus légères et permet seulement de séparer les plus lourdes. Nous avons fait quelques essais pour diminuer sa perméabilité, mais ils n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Il doit être possible d'y arriver en bouchant partiellement les pores par un précipité insoluble en suivant le procédé connu de PFEFFER.

Cas des molécules ordinaires. Puisque la cellophane n'arrête pas les premiers polymères et puisqu'elle est couramment employée pour la dialyse, on pourrait s'attendre à ce qu'elle ne produise aucun effet sur les solutions de corps à petites molécules, dans le cas du moins où ces petites molécules sont solubles à la fois dans les deux liquides en présence. Cette supposition est cependant inexacte et la théorie doit en tenir compte. Nous avons fait quelques essais avec des matières colorantes qui ont une molécule relativement grosse, mais non colloïdale.

Une solution de *Trypanrot* a été réduite en 6 h de 62 à 21 cm³. Seulement 7 % du colorant ont traversé la membrane et sa concentration à l'intérieur a augmenté dans le rapport de 1 à 2,6 bien qu'il soit parfaitement soluble dans le liquide extérieur. (diacétone-alcool). Il est donc certain que la membrane laisse passer l'eau par préférence.

Du *vin rouge* a été traité de la même manière. La concentration du colorant a augmenté dans le rapport de 1 à 3 avec une perte de 20 %.

Par contre un extrait aqueux acide de fleurs de pivoine (*péonine*) n'a été concentré de 1 à 1,7 qu'au prix de la perte de la plus grande partie du colorant. Les conditions qui sont favorables pour une solution ne le sont pas nécessairement pour une autre. Bien qu'extrêmement incomplets, ces résultats suffisent à montrer que le passage d'un liquide par osmose au travers d'une membrane n'est aucunement assimilable à une filtration.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. DUCLAUX et Ch. COHN. — *Journ. Chim. Phys.*, 1951, **51**, 345.

(2) AMBARD et TRAUTMANN. — *Journ. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 220.

(3) FUGE, BOWDEN et JONES. — *Journ. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 1013.

(4) VAN OSS, *Thèse*, Paris, 1955.

N° 34. — RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

IV. — L'étude des vinylacetylènes et des cumulènes,

par Josiane SERRE

[*Laboratoire de chimie théorique de la Faculté des Sciences, 34, rue d'Ulm, Paris, 5e et École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e.*]

(*Manuscrit reçu le* 28.10.55)

SOMMAIRE

Le calcul des transitions des vinylacétylènes et des cumulènes a été effectué par la méthode des orbitales moléculaires de Pariser et Parr, étendue à l'étude des composés contenant des carbones (*sp*). Les éléments de matrice I_{pq} ont été déterminés à partir du spectre des éthyléniques et des acétyléniques. Une discussion détaillée de cet ajustement des I_{pq} est faite. La valeur ainsi trouvée de la transition $N \rightarrow V_1$ du vinylacétylène semble un peu forte par rapport à la valeur observée mais peut s'expliquer par la nature des données spectroscopiques utilisées. Les résultats relatifs aux cumulènes semblent bons, tant pour l'allène où l'hyperconjugaison a été introduite que pour le butatriène.

Introduction.

Comme nous nous intéressions aux variations des propriétés physico-chimiques liées aux électrons π quand on passe des molécules éthyléniques aux molécules acétyléniques, il nous a semblé que la position particulière des carbures vinylacétyléniques permettait d'espérer qu'une étude théorique de tels composés contribuerait à éclaircir cette question.

Principale propriété liée aux électrons π, l'absorption dans l'ultraviolet est essentiellement différente dans les éthyléniques et dans les acétyléniques. Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier article de cette série (1), l'allure générale des spectres n'est pas la même pour les deux types de molécules : les intensités des premiers maxima sont beaucoup plus faibles chez les acétyléniques que chez les éthyléniques. Au contraire, les maxima plus lointains ont des intensités beaucoup plus fortes pour les acétyléniques que pour les éthyléniques. Enfin, si tant est qu'il soit possible d'établir une loi générale à partir des résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent, il semble que l'acétylénique pur présente un effet bathochrome par rapport à l'éthylénique et que ce déplacement n'est jamais inférieur à 200 Å. En réalité, la situation est extrêmement complexe et il existe des exemples de séries avec inversion ou croisement de l'effet bathochrome signalé plus haut.

Composés intermédaires entre les éthyléniques et les acétyléniques, les vinylacétylènes ont des spectres qui ressemblent, dans l'ensemble, beaucoup plus aux spectres des éthyléniques purs correspondants qu'à ceux des acétyléniques : les premiers maxima de faible intensité n'existent pas; l'absorption commence dans la même région que pour les éthyléniques et les valeurs des maxima sont comparables à celles de ces composés.

Nous essayerons dans la suite de cet article de rendre compte de ces phénomènes qui semblent indiquer que l'interaction $\pi\pi'$ est très faible dans ces composés. Nous nous sommes proposés aussi d'étudier les cumulènes, dont la spectroscopie est fort peu avancée mais dont l'analogie avec les vinylacétylènes est bien connue (2,3).

Pour mener à bien une étude d'ensemble de ces composés, il nous fallait choisir une méthode : parce qu'elle repose sur l'étude des spectres et par ce que c'est elle qui nous a donné les meilleures résultats lors des trois études que nous avons faites de composés acétyléniques (1,4,5), nous avons adopté l'extension de la méthode de Pariser et Parr utilisée précédemment (5).

Rappelons-en les caractéristiques principales : nous avons ajusté les β nécessaires sur des transitions expérimentales $N \rightarrow V$; les intégrales monocentriques ont été déterminées à l'aide des états de valence tant pour le carbone *sp* que pour le carbone *sp*^{2}. La réduction des intégrales dicentriques, rendue obligatoire par la faible longueur de la liaison acétylénique qui amène les intégrales dicentriques correspondantes à des valeurs extrêmement voisines des intégrales monocentriques, a été effectuée tout comme dans (5), en multipliant les valeurs des tables de Kopineck par le facteur $r = 0{,}75$. Les orbitales moléculaires prises sont celles fournies par la méthode L.C.A.O. standard. Enfin, il n'a pas été nécessaire d'introduire l'interaction des configurations : nous

avons montré que, pour l'acétylène, elle est négligeable et notre résultat est en accord avec plusieurs autres [6,7].

La première étape de notre étude est donc la détermination du β attaché à la double liaison dans le cadre de notre méthode. Nous nous sommes, pour cela, servis des transitions des éthyléniques. Nous commencerons donc par l'étude de la série de l'éthylène et de ses homologues supérieurs par cette méthode.

Carbures éthyléniques.

Tout comme dans [5], nous avons utilisé les mêmes simplifications de calcul que celles de Pariser et Parr : le recouvrement est supposé nul soit

$$\int \chi_p^*(1)\,\chi_q(1)\,dv = 0$$

ainsi que le recouvrement différentiel soit

$$\chi_p^*(1)\,\chi_q(1) \equiv 0$$

pour $p \neq q$ et que les intégrales de résonance pour p et q non adjacents, soit

$$I_{pq} = \int \chi_p^*(1)\,H_q(1)\,\chi_q(1)\,dv = 0.$$

Les coefficients des orbitales, pris égaux à ceux de la méthode L.C.A.O., sont calculables par la formule de Coulson et Longuet-Higgins [8], applicable aux polyènes conjugués linéaires :

$$C_r = \sqrt{\frac{2}{n+1}}\,\sin\frac{rj\pi}{n+1},$$

coefficient affecté à l'orbitale atomique r dans l'orbitale moléculaire j d'un carbure de n carbones.

L'intégrale monocentrique $(aa,\ aa)$ dans le cas d'un carbone dans l'état d'hybridation sp^2, peut être exprimée comme la différence [9,10] entre le potentiel d'ionisation I d'un atome de carbone neutre dans son état de valence et l'électroaffinité A de ce même atome de carbone; la valeur numérique en est alors 10,53 e.v. [10]. Les intégrales dicentriques non nulles compte tenu du recouvrement différentiel nul c'est-à-dire celles du type $(aa,\ bb)$, ont été calculées à l'aide des tables de Kopineck [11], puis réduites par le facteur $r = 0{,}75$; les carbures ont été supposés sous leur forme la plus étirée soit, par exemple, la forme *s-trans, s-trans, trans* pour l'hexatriène; les constantes géométriques adoptées, communes aux quatre carbures étudiés, sont celles indiquées sur la figure 1 et données par la diffraction électronique [12] :

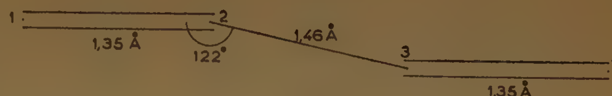


Fig. 1.

Les intégrales I_{pp} n'interviennent pas dans l'expression des transitions. Seuls sont donc à évaluer les deux I_{pq} suivants : I_{12} et I_{23}. Ce sont les transitions $N \rightarrow V_1$ de l'éthylène et du butadiène qui ont servi à ajuster ces I_{pq}. $N \rightarrow V_1 = 6{,}9$ e.v. [13] pour l'éthylène; $N \rightarrow V_1$ [14] $= 5{,}9$ e.v. pour le butadiène. Les valeurs obtenues dans [5] et les résultats sur les carbures éthyléniques sont rapportés dans le tableau I :

TABLEAU I

Nature de la liaison	Longueur en Å	I_{pq} en e.v.
—C ≡ C—	1,207	— 3,34
—C = C—	1,35	— 2,55
—(sp) — C — C(sp)—	1,375	— 2,48
—(sp^2) C — C(sp^2)—	1,46	— 2,11

La valeur absolue des intégrales de résonance obtenues diminue linéairement quand la longueur de la liaison augmente quelle que soit la nature du carbure ayant servi à les déterminer.

A l'aide de ces valeurs et en tenant compte de toutes les simplifications déjà citées, nous avons calculé les transitions $N \rightarrow V_1$ de l'hexatriène et de l'octatétraène. Le tableau II contient les résultats obtenus : pour l'hexatriène, l'accord numérique avec la transition expérimentale est bon; il en est de même pour l'octatétraène compte tenu de l'incertitude sur les valeurs expérimentales.

TABLEAU II

Carbure	$N \rightarrow V_1$ expérimentale en e.v.	$N \rightarrow V_1$ calculée en e.v.
Hexatriène	4,92 [15]	5,10
Octatétraène	4,08 [16] (ph. liquide) 4,30 (ph. vapeur par extrapolation)	4,54

Les séparations singulet-triplet sont reproduites dans le tableau III : ces valeurs, inférieures à celles que l'on obtient habituellement, [ex. : $S - T = 5{,}10$ e.v. dans le calcul S.C.F. du butadiène [17]] semblent encore un peu grandes [$S - T_{exp} = 1{,}23$ e.v. [18])

pour le tétraméthyléthylène] mais montrent que la méthode utilisée ici améliore également les positions des triplets.

TABLEAU III

Carbure	Séparation singulet-triplet en e.v.
Ethylène	3,60
Butadiène	3,22
Hexatriène	2,89
Octatétraène	2,63

Vinylacétylène.

La première étape de l'étude du vinylacétylène par la méthode de Pariser et Parr est la recherche des coefficients des orbitales moléculaires L.C.A.O.; pour cela, il faut tout d'abord considérer le cas le plus général c'est-à-dire celui où les orbitales π de la triple liaison font un angle quelconque θ avec les orbitales π de la double liaison.

La figure 2 indique les constantes géométriques du vinylacétylène, déterminées par la diffraction électronique [19]. Sur la figure 3 sont donnés les β utilisés pour écrire le déterminant séculaire L.C.A.O. (*a*) pour $\theta = 0$ (*b*) pour un angle de rotation θ. Comme l'ont déjà fait plusieurs auteurs [20] [21] dans des cas analogues, on voit que nous avons pris pour intégrales d'échange relatives aux orbitales non parallèles de la liaison triple et de la liaison double des β proportionnels au cosinus de l'angle θ.

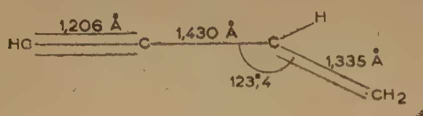


Fig. 2.

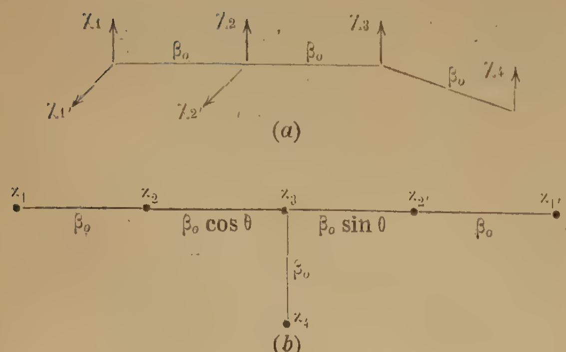


Fig. 3.

A partir du graphique (*b*) de la figure 3, nous pouvons écrire le déterminant séculaire en prenant comme système de référence les orbitales atomiques x dans leurs positions réelles après rotation. Mais, pour évaluer les éléments de matrice, il est plus commode de prendre comme point de départ les orbitales atomiques χ. Les relations liant les x et les χ sont :

$$\chi_3 = x_3, \quad \chi_4 = x_4, \quad \begin{cases} \chi_1 = x_1 \cos\theta + x_{1'} \sin\theta \\ \chi_{1'} = -x_1 \sin\theta + x_{1'} \cos\theta \end{cases}$$

Il est facile d'écrire tous les éléments γ_{ij} de la matrice en fonction de ceux β_{ij} de l'ancienne et l'on a, par exemple :

$$\gamma_{12} = \int \chi_1 H \chi_2 \, d\tau = \beta_0 \quad \gamma_{12'} = 0 \quad \gamma_{21'} = 0$$

à condition d'avoir

$$\beta_{12} = \beta_{1'2'}, \quad \beta_{23} = \beta_0 \cos\theta, \quad \beta_{2'3} = \beta_0 \sin\theta.$$

On s'aperçoit que le déterminant séculaire reste inchangé, quand les orbitales tournent autour de la triple liaison. Les niveaux d'énergie et les orbitales L.C.A.O. sont indépendants de θ : la méthode L.C.A.O. rend compte de la *libre rotation* autour de la liaison acétylénique à condition de supposer que les β varient proportionnellement au cosinus de l'angle de rotation. Si nous posons la même condition pour les I_{pq}, les transitions spectrales calculées par la méthode de Pariser et Parr seront invariantes par rotation.

Ce résultat est absolument général pour tous les composés de ce type et se retrouverait, par exemple, pour le divinylacétylène (*).

L'étude du vinylacétylène par la méthode de Pariser et Parr se résume donc à celle d'un butadiène et d'un éthylène superposés où l'interaction $\pi\pi'$ n'est pas négligée. Les I_{pq} utilisés pour la double et la triple liaison sont ceux déterminés précédemment dans [5] et dans cet article [soit $I_{12} = -3{,}34$ e.v.; $I_{34} = -2{,}55$ e.v.]; celui affecté à la liaison simple a été pris égal à la demi-somme de ceux des liaisons simples du diacétylène et du butadiène, ce qui se justifie pleinement étant donné la longueur de ces liaisons et de la liaison correspondante du vinylacétylène et la variation linéaire des I_{pq} avec la longueur que nous avons signalée plus haut (soit $I_{23} = -2{,}29$ e.v.). Les simplifications faites sont identiques à celles du calcul des carbures éthylé-

(*) Il faut remarquer que la rotation libre est un phénomène essentiellement différent du « twisting » qui est mis en évidence par les spectres infrarouges : dans le twisting, les hydrogènes sortent du plan de la molécule. Mais, au point de vue théorique, cela revient au même, si l'on ne tient pas compte des hydrogènes, d'étudier le vinylacétylène du point de vue du twisting ou de la libre rotation.

niques; pour les intégrales monocentriques, on a adopté, dans le cas du carbone *sp*, les valeurs déterminées dans (5) et dans le cas du carbone sp^2, celles données par PARISER et PARR (10). La transition $N \rightarrow V_1$ ainsi calculée vaut : 6,60 e.v. Expérimentalement, on ne connaît pas le spectre du vinylacétylène mais celui du Penta-2-èn-4-yne. Ce composé est légèrement bathochrome par rapport à son homologue éthylénique [pour



$CH_3-CH=CH-CH=CH_2$: $N \rightarrow V_1$ (22) $= 5{,}44$ e.v.

et pour



$CH_3-CH=CH-C\equiv CH$, $N \rightarrow V_1$ (23) $= 5{,}12$ e.v.]

et est nettement hypsochrome par rapport à son homologue acétylénique [pour



$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (24) $N \rightarrow V_1 = 4{,}96$ e.v.].

On doit s'attendre à ce qu'il en soit de même pour le vinylacétylène : or, la valeur théorique de la transition $N \rightarrow V_1$ que nous avons trouvée indique que le vinylacétylène devrait être hypsochrome par rapport au diacétylène et au butadiène ($N \rightarrow V_1$ du diacétylène $= 5{,}03$ e.v.; $N \rightarrow V_1$ du butadiène $= 5{,}90$ e.v.; ce sont ces valeurs expérimentales qui nous ont servi à ajuster les β).

Ce résultat théorique était prévisible : le vinylacétylène est hypsochrome par rapport au diacétylène parce qu'il ne possède pas comme lui de dégénérescence $\pi\pi'$; cette absence de dégénérescence $\pi\pi'$ se traduit par la disparition des bandes faibles du début du spectre qui existent dans les acétyléniques, bandes que, dans ces composés, PLATT (25) attribue à la transition ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Delta_u$, transition qui n'existe plus dans les vinylacétylènes. Il est théoriquement hypsochrome par rapport au butadiène parce que le squelette d'une des liaisons doubles est remplacé par celui d'une liaison triple.

Nous nous sommes demandés si cette discordance entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux n'était pas due à l'interaction $\sigma - \pi$ dont ne tient pas compte notre calcul antérieur. En effet, une des paires d'électrons π de la triple liaison se trouve dans le même plan que les électrons σ des liaisons C — H et, ainsi, si l'on traitait le vinylacétylène avec tous ses électrons, les éléments de matrice entre les électrons σ et ces électrons π ne seraient pas nuls. Nous n'avons pas fait cette étude mais nous nous sommes bornés à celle du système à quatre électrons formé par les orbitales π perpendiculaires aux orbitales σ, les deux électrons π restant de la triple liaison étant laissés dans le squelette; ces termes d'interaction $\sigma - \pi$ sont alors inclus dans les éléments de matrice du type β et c'est en ajustant le β de la triple liaison sur la valeur présumée de la transition $N \rightarrow V_1$ du vinylacétylène que nous avons implicitement tenu compte de l'interaction des électrons $\sigma - \pi$.

La valeur expérimentale de la transition $N \rightarrow V_1$ du vinylacétylène adoptée est 5,80 e.v.; dans ces conditions et en ayant affecté tous les carbones de l'intégrale monocentrique du carbone sp^2, la valeur trouvée pour I_{12} est très légèrement supérieure à celle de I_{34} et vaut : $I_{12} = -2{,}56$ e.v. Ce résultat est un peu insuffisant car la variation de longueur entre ces deux liaisons amène à penser que la différence entre les deux I_{pq}, qui est trouvée dans le bon sens, aurait du être un peu plus grande.

En adoptant pour I_{23} et I_{34} les valeurs utilisées dans le calcul antérieur du vinylacétylène et pour I_{12} la valeur ainsi trouvée, nous avons calculé le divinylacétylène en le considérant de même comme un bloc de six électrons. Le résultat trouvé est excellent :

$$\begin{cases} \text{valeur théorique de } N \rightarrow V_1 = 5{,}00 \text{ e. v.} \\ \text{valeur expérimentale (15) de } N \rightarrow V_1 = 5{,}05 \text{ e. v.} \end{cases}$$

Dans l'état actuel des connaissances expérimentales, il nous est difficile de continuer cette étude. Il nous semble simplement qu'un calcul complet du vinylacétylène en tenant compte de tous les électrons pourrait donner un résultat en accord avec les valeurs expérimentales précédentes, étant donné le résultat encourageant obtenu pour le divinylacétylène.

Détermination des intégrales de résonance et spectres ultraviolets.

C'est à un problème de spectroscopie moléculaire que nous nous heurtons pour continuer notre étude des vinylacétylènes par la méthode de PARISER et PARR. Dans ce cas, ceci est particulièrement grave puisque ce sont les valeurs expérimentales des transitions qui servent à l'ajustement des β : en effet, il est évident qu'il faut prendre des spectres qui soient comparables c'est-à-dire soit des maxima soit des têtes de bandes qui correspondent aux mêmes niveaux de vibration-rotation. La solution préférable, puisque nous déterminons uniquement des variations d'énergie électronique, est sûrement de comparer entre elles les bandes dites bandes 0-0.

INGOLD et ses collaborateurs (26) ont récemment fait une étude détaillée du spectre de l'acétylène et réussi à montrer où se situe la bande 0-0 de la transition $N \rightarrow V_1$ de ce spectre; quand on regarde l'évolution des transitions $N \rightarrow V_1$ habituellement adoptées dans la suite de l'acétylène et de ses homologues supérieurs, on s'aperçoit que l'acétylène est peu aberrant et que, vraisemblablement, les transitions

$N \rightarrow V_1$ des homologues supérieurs sont aussi de bas degré de vibration-rotation.

Un travail effectué très récemment par WILKINSON et MULLIKEN ([27]) a conduit ces auteurs à réviser complètement l'interprétation du spectre ultraviolet lointain de l'éthylène : tandis que le maximum à 1629 Å que nous avons utilisé pour calculer les I_{pq} des hydrocarbures éthyléniques correspondrait à une transition RYDBERG, la transition $N \rightarrow V_1$ commencerait vers 1750 Å mais s'étendrait jusqu'à 2500 Å ; selon WILKINSON et MULLIKEN, la bande de vibration-rotation 0-0 serait située à 2 499 Å, si bien que la région comprise entre 1 700 et 2 000 Å, habituellement adoptée comme transition $N \rightarrow V_1$ de l'éthylène, correspondrait à une transition de haut degré de vibration-rotation.

Si l'on faisait pour le butadiène une analyse aussi détaillée que celle de WILKINSON et MULLIKEN pour l'éthylène, la bande 0-0 se trouverait sans doute déplacée vers des longueurs d'onde plus grandes que celle adoptée habituellement pour la transition $N \rightarrow V_1$ de ce composé.

On peut alors se demander si le vinylacétylène ne deviendrait pas, une fois cette analyse faite, hypsochrome non seulement par rapport au diacétylène, mais aussi par rapport au butadiène : il suffirait pour cela que le spectre du vinylacétylène, actuellement connu, corresponde à des bandes de vibration-rotation assez basses. Dans ces conditions, nos résultats théoriques seraient confirmés par l'expérience.

En dehors de tout résultat expérimental nouveau, une seule possibilité nous reste : si les conclusions précédentes sont exactes, en ajustant le β de l'éthylène sur la valeur de la transition $N \rightarrow V_1$ déterminée par WILKINSON et MULLIKEN, nous devons trouver pour le vinylacétylène une valeur proche de la valeur expérimentale adoptée pour la transition $N \rightarrow V_1$ de ce carbure. $\beta_{C=C}$ prend alors une valeur beaucoup plus faible que précédemment et égale à — 1,58 e.v. Le β de la double liaison a ainsi une valeur inférieure à la moitié de celle du β de la triple liaison ($\beta_{C=C} = -1{,}58$ e.v. ; $\beta_{C\equiv C} = -3{,}34$ e.v.). Ceci est facile à justifier théoriquement. En effet, comme l'a montré JULG ([28]), il revient au même de décomposer les β en comptant les intégrales de pénétration ou de développer l'intégrale de résonance en ayant, au préalable, enlevé les quatre électrons de valence du carbone : dans ce dernier cas, on obtient :

$$\left\{\begin{aligned} \beta_{C\equiv C} = (a\,T\,b) - a\frac{4}{r_a}b + (s_a s_a,\, a\,b) + (\sigma_a \sigma_a,\, a\,b) \\ - a\frac{4}{r_b}b + (s_b s_b,\, a\,b) + (\sigma_b \sigma_b,\, a\,b) \end{aligned}\right.$$

pour la triple liaison de l'acétylène et où T est l'opérateur d'énergie cinétique et :

$$\left\{\begin{aligned} \beta_{C=C} = (a\,T\,b) - a\frac{4}{r_a}b + (s_a s_a,\, a\,b) + (\sigma_a \sigma_a,\, a\,b) \\ + (\pi'_a \pi'_a,\, a\,b) \\ - a\frac{4}{r_b}b + (s_b s_b,\, a\,b) + (\sigma_b \sigma_b,\, a\,b) \\ + (\pi'_b \pi'_b,\, a\,b) \end{aligned}\right.$$

pour la double liaison de l'éthylène.

Les intégrales électroniques sont du même ordre de grandeur que $a\frac{1}{r_a}b$; en posant $a\frac{1}{r_a}b = x$, on a :

$$\left\{\begin{aligned} \beta_{C\equiv C} \sim (a\,T\,b) - 4\,x \\ \beta_{C=C} \sim (a\,T\,b) - 2\,x ; \end{aligned}\right.$$

nous voyons donc que nous devons bien trouver $\beta_{C\equiv C} < \beta_{C=C}$ compte non tenu de la variation de longueur, (aTb) étant positif pour les valeurs usuelles des distances.

Ce calcul s'applique au cas de deux noyaux ; il est possible de le généraliser au cas d'une liaison quelconque et nous pouvons ainsi en déduire que les β doivent être classés suivant le mode d'hybridation des carbones servant à former la liaison ; nous pouvons aussi en déduire que la différence entre $\beta_{C=C}$ et $\beta_{C\equiv C}$ est la même que celle entre $\beta_{C(sp^2)-C(sp^2)}$ et $\beta_{C(sp)-C(sp)}$ si les longueurs des liaisons sont prises égales deux à deux. Nous posons donc implicitement que si les $\beta_{C(sp)-C(sp)}$ varient linéairement avec la longueur, ce qui est probable, les $\beta_{C(sp^2)-C(sp^2)}$ et $\beta_{C(sp)-C(sp^2)}$ se situent sur des droites parallèles. Ceci nous amène à adopter — 1,48 e.v. pour valeur du $\beta_{C(sp^2)-C(sp)}$ de la simple liaison du vinylacétylène.

Avec le jeu suivant de β : $\beta_{C=C} = -1{,}58$ e.v., $\beta_{C\equiv C} = -3{,}34$ e.v., et $\beta_{C-C} = -1{,}48$ e.v., nous trouvons pour la transition $N \rightarrow V_1$ du vinylacétylène la valeur $N \rightarrow V_1 = 6{,}18$ e.v. qui est beaucoup plus proche de la valeur expérimentale probable ; ceci confirme nos idées sur le spectre du butadiène et sur le fait que le vinylacétylène doit être hypsochrome par rapport au diacétylène et au butadiène.

Arrivés à ce point, nous nous trouvons obligés de nous arrêter, faute de résultats expérimentaux nous permettant d'ajuster avec précision nos β, puisqu'il nous faudrait pour déterminer le $\beta_{C(sp^2)-C(sp^2)}$ de la simple liaison d'un carbone éthylénique une analyse du spectre du butadiène analogue à celle de WILKINSON et MULLIKEN pour le spectre de l'éthylène.

En conclusion de cette étude des vinylacétylènes, nous pouvons donc résumer notre point de vue de la manière suivante :

ou bien le vinylacétylène est *bathochrome* par rapport au butadiène et *hypsochrome* par rapport au diacétylène ; alors, la théorie ne peut en rendre compte qu'en introduisant des hypothèses supplémentaires telles que l'interaction $\sigma - \pi$;

ou bien le vinylacétylène est *hypsochrome* par rapport au diacétylène et au butadiène ; l'analyse récente du

spectre de l'éthylène par MULLIKEN et WILKINSON nous indique que les résultats spectroscopiques couramment utilisés comparent des bandes électroniques d'énergies de vibration-rotation différentes; et, vraisemblablement, si le vinylacétylène apparaît comme bathochrome par rapport au butadiène, c'est dû à une comparaison de ce type. S'il en est ainsi, nos résultats théoriques ne sont pas en désaccord avec l'expérience.

Pour départager ces deux points de vue, il resterait à calculer le vinylacétylène et le butadiène avec tous leurs électrons par une méthode qui donne de bonnes valeurs des transitions, ce qui n'est vraiment le cas d'aucune des méthodes actuelles. Une analyse détaillée des spectres des trois composés en cause pourrait résoudre la question.

Cumulènes.

Pour terminer cette étude des molécules qui ne sont pas purement acétyléniques mais qui contiennent des carbones dans l'état d'hydridation *sp*, nous avons étudié l'allène et le butatriène.

Vinylacétylènes et cumulènes sont des molécules isomères et, de plus, il est bien connu que l'on peut passer des premières aux secondes par isomérisation par la chaleur ([3]); il était donc intéressant d'associer à notre étude des vinylacétylènes une étude des cumulènes.

Ces composés se séparent en deux classes dont l'allène et le butatriène sont les têtes de file : la stéréochimie en est différente; l'une est de type allénique, l'autre de type éthylénique ([2]).

Le spectre de l'allène dans l'ultraviolet lointain a été déterminé par SUTCLIFFE et WALSH ([29]); il comprend un maximum d'absorption à 1 710 Å (soit 7,25 e.v.) et une région de faible intensité d'absorption s'étendant jusqu'à 2 030 Å. La transition $N \rightarrow V_1$ se situe donc vraisemblablement vers 6,3 e.v. Dans le cas du butatriène, SCHUBERT, LIDDICOET, LANKA ([30]) signalent un maximum d'absorption à 2 410 Å et un maximum d'intensité beaucoup plus faible à 3 100 Å; la transition $N \rightarrow V_1$ se situe donc vraisemblablement entre 5,14 e.v. et 4.00 e.v.

Tout d'abord, les électrons π des doubles liaisons de l'allène ont seuls été considérés; dans cette molécule, les orbitales sont disposées comme l'indique la figure 4; du carbone B, partent deux orbitales π et π' tandis que des carbones A et C partent, de l'un une orbitale π, de l'autre une orbitale π'.

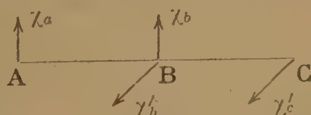


Fig. 4.

Nous avons adopté les orbitales moléculaires de la méthode L.C.A.O. qui, pour cette distribution électronique, sont celles de deux molécules d'éthylène, mises côte à côte mais dans des directions perpendiculaires l'une à l'autre. Ces orbitales, φ_1 et φ_2, φ_3 et φ_4 sont dégénérées deux à deux. L'état fondamental, représenté par la fonction d'onde :

$$\Psi = (4\,!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P\, P\,(\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\varphi_2(3)\,\bar{\varphi}_2(4))$$

appartient à la représentation irréductible A_1 du groupe de symétrie D_{2d} ([31]) de l'allène. Il existe quatre états monoexcités qui appartiennent respectivement aux représentations irréductibles B_2, A_1, A_2, et B_1; les fonctions d'onde correspondantes sont :

$$\Psi_{B_2} = \frac{1}{2}(4\,!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P\, P\,[\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\varphi_2(3)\,\bar{\varphi}_4(4) - \varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\bar{\varphi}_2(3)\,\varphi_4(4) - \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\varphi_1(3)\,\bar{\varphi}_3(4) + \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\bar{\varphi}_1(3)\,\varphi_3(4)]$$

$$\Psi_{A_1} = \frac{1}{2}(4\,!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P\, P\,[\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\varphi_2(3)\,\bar{\varphi}_4(4) - \varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\bar{\varphi}_2(3)\,\varphi_4(4) + \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\varphi_1(3)\,\bar{\varphi}_3(4) - \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\bar{\varphi}_1(3)\,\varphi_3(4)]$$

$$\Psi_{A_2} = \frac{1}{2}(4\,!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P\, P\,[\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\varphi_2(3)\,\bar{\varphi}_3(4) - \varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\bar{\varphi}_2(3)\,\varphi_3(4) - \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\varphi_1(3)\,\bar{\varphi}_4(4) + \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\bar{\varphi}_1(3)\,\varphi_4(4)]$$

$$\Psi_{B_1} = \frac{1}{2}(4\,!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P\, P\,[\varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\varphi_2(3)\,\bar{\varphi}_3(4) - \varphi_1(1)\,\bar{\varphi}_1(2)\,\bar{\varphi}_2(3)\,\varphi_3(4) + \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\varphi_1(3)\,\bar{\varphi}_4(4) - \varphi_2(1)\,\bar{\varphi}_2(2)\,\bar{\varphi}_1(3)\,\varphi_4(4)]$$

Les simplifications faites sont les mêmes que dans les études précédentes; les intégrales (11, 11) ont été prises égales à la valeur adoptée dans les carbures éthyléniques pour les carbones dans l'état d'hybridation sp^2 et à la valeur adoptée dans les carbures acétyléniques pour les carbones dans l'état d'hybridation *sp*. En utilisant pour β de la double liaison, celui déterminé au début de cet article, soit $\beta = -2{,}55$ e.v., on trouve alors les valeurs des transitions indiquées dans la colonne 1 du tableau IV.

D'après les valeurs numériques des deux premières transitions interdites, on peut penser qu'elles correspondent à la bande de faible intensité d'absorption située au début du spectre. La transition permise peut être identifiée avec la région suivante de forte intensité d'absorption avec laquelle elle coïncide numériquement : $\lambda_{max} = 1\,710$ Å $= 7{,}3$ e.v.. PARR et TAYLOR ([32]), utilisant les orbitales moléculaires self-consistentes, ont obtenu pour les transitions $A_1 \rightarrow A_2$ et $A_1 \rightarrow B_2$ des valeurs assez peu différentes

des nôtres. Par contre, la valeur de la transition permise est notablement plus élevée (*); il semble donc que, pour au moins cette transition de l'allène,

Si a et b sont les fonctions $1s$ des deux hydrogènes liés au carbone A, il est bien connu que l'orbitale χ_h, associée au groupement H_2 et qui est assimilée à

Tableau IV

	Symétrie	(1)	(2)	(3)	
Etat fondamental	A_1	0,00 e.v.	0,00	0,00	Tr. interdite
Etats excités	A_2	5,41	4,96	4,34	—
(singulets)	B_1	5,76	5,27	4,66	—
	A_1	6,87	6,08	5,77	Tr. permise
	B_2	7,05	7,35	5,95	

(1) $\beta = -2{,}55$ e.v.
(2) Idem plus hyperconjugaison
(3) $\beta = -2{,}00$ e.v.

on retrouve le résultat général, maintenant bien établi, que les méthodes semi-empiriques améliorent en les diminuant les valeurs des transitions.

Le butatriène a été traité de manière identique; les orbitales moléculaires sont alors celles du butadiène L.C.A.O. et celles d'un éthylène dont les orbitales atomiques sont dirigées dans une direction perpendiculaire à celles du butadiène (fig. 5). Avec le même β que dans l'allène, on trouve $N \rightarrow V_1 =$ 5,60 e.v., valeur un peu forte pour la transition $N \rightarrow V_1$, si l'on tient compte des résultats expérimentaux signalés plus haut.

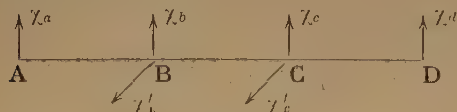


Fig. 5.

Comme l'hyperconjugaison joue un rôle appréciable ([33]) dans la structure électronique des cumulènes, nous avons étudié son influence sur les résultats précédents. Introduire l'hyperconjugaison revient à faire intervenir dans le système conjugué deux nouvelles orbitales partant des carbones A et C, et, parallèle à ces nouvelles orbitales, une orbitale partant de chacun des groupements H_2. Les orbitales conjuguées ont alors la distribution qu'indique la figure 6 :

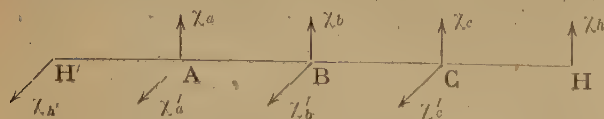


Fig. 6.

(*) L'ordre des transitions $(A_1 \rightarrow A_1)$ et $(A_1 \rightarrow B_2)$ n'est pas le même dans les deux calculs; il est facile de voir que cette inversion est due à l'emploi de coefficients différents pour les orbitales atomique χ_a et χ_b.

une orbitale π dans l'hyperconjugaison, a pour expression : $\chi_h = \dfrac{(a - b)}{\sqrt{2}}$ ([34]). Et, de même, pour le carbone lié aux hydrogènes, on reconstitue son orbitale π' en combinant les fonctions hybrides qui pointent vers les hydrogènes.

Ces systèmes conjugués, dégénérés deux à deux, sont du type butadiénique et non pas du type éthylénique. Les coefficients des orbitales moléculaires ont été déterminés par la méthode L.C.A.O.; les liaisons $C - H_2$ ont été affectées d'un β égal à deux fois le β des liaisons $C - C$ [comme l'ont fait, par exemple, Mulliken et Roothaan dans leur travail sur l'éthylène ([20])]. Aucun paramètre électroinductif δ n'a été introduit sur le groupement H_2 pour ne pas compliquer l'évaluation ultérieure de la transition $N \rightarrow V_1$: si on utilisait un paramètre $\delta \neq 0$, on obtiendrait des orbitales moléculaires nécessitant la connaissance des I_{pp}. Les orbitales moléculaires ont alors la forme suivante :

$$\begin{cases} \varphi_1 = 0{,}6015\,\chi_h + 0{,}6882\,\chi_c + 0{,}3717\,\chi_b + 0{,}1625\,\chi_a \\ \varphi_3 = -0{,}3717\,\chi_h - 0{,}1625\,\chi_c + 0{,}6015\,\chi_b + 0{,}6882\,\chi_a \\ \varphi_5 = -0{,}3717\,\chi_h + 0{,}1625\,\chi_c + 0{,}6015\,\chi_b - 0{,}6882\,\chi_a \end{cases}$$

$$\begin{cases} \varphi_2 = 0{,}6015\,\chi'_{h'} + 0{,}6882\,\chi'_a + 0{,}3717\,\chi'_b + 0{,}1625\,\chi'_c \\ \varphi_4 = -0{,}3717\,\chi'_{h'} - 0{,}1625\,\chi'_a + 0{,}6015\,\chi'_b + 0{,}6882\,\chi'_c \\ \varphi_6 = -0{,}3717\,\chi'_{h'} + 0{,}1625\,\chi'_a + 0{,}6015\,\chi'_b - 0{,}6882\,\chi'_c \end{cases}$$

Les intégrales entre orbitales relatives à des carbones ont été déterminées comme ci-dessus et réduites aussi par le facteur $r = 0{,}75$; dans ce cas, il n'intervient plus comme intégrale (aa, aa) que celle déterminée pour le carbone dans l'hybridation sp. Pour l'intégrale monocentrique (hh, hh), nous avons adopté la valeur donnée par Pauncz ([35]) et égale à 12,88 e.v. Les autres intégrales, soit du type $(hh, h'h')$, soit du type (hh, aa) ont été calculées par les formules de Roothaan ([36]), après décomposition des orbitales suivant la direction des liaisons C — H et celle de leurs perpendiculaires, et réduites par le facteur $r = 0{,}75$.

Les valeurs des transitions ainsi obtenues sont indiquées dans la colonne 2 du tableau IV. Comme on devait s'y attendre, l'introduction de l'hyperconjugaison dans le traitement de l'allène diminue les transitions électroniques, mais il ne faut pas accorder une trop grande signification au gain d'énergie ainsi obtenu, en raison de l'incertitude sur le paramètre β qu'on doit assigner à la pseudo-liaison $C - H_2$.

Nous n'avons pas traité le butatriène avec l'hyperconjugaison; il était visible, au départ, que ce phénomène changerait peu la valeur de la transition $N \rightarrow V_1$ car le système butadiénique qui la détermine garde alors les mêmes orbitales.

Comme l'accord numérique entre les transitions observées et celles que nous avons calculées dépend en partie du jeu de β utilisé, nous avons à nouveau calculé l'allène et le butatriène avec le jeu de β correspondant aux nouvelles données sur le spectre de l'éthylène ($\beta_{c(sp)-c(sp^2)} = -2{,}00$ e.v., $\beta_{c(sp)-c(sp)} = -2{,}71$ e.v. pour une distance de 1,33 Å); pour l'allène, les résultats sont portés dans la colonne 3 du tableau IV; pour le butatriène, on trouve $N \rightarrow V_1 = 4{,}52$ e.v.

Il ne semble pas qu'on puisse tirer de cette série de molécules des indications vraiment concluantes sur la validité des deux systèmes de β que nous avons employés. Faute de données expérimentales suffisamment précises, les valeurs des transitions $N \rightarrow V$ que nous avons obtenues sont satisfaisantes dans les deux cas. Pour le butatriène le second jeu de β paraît améliorer quelque peu l'accord. Par contre, pour l'allène, il fournit des énergies de transition un peu faibles par rapport au spectre observé, mais ces valeurs pourraient se trouver justifiées, si l'allène possédait des particularités spectrales analogues à celles mises en évidence par WILKINSON et MULLIKEN dans l'éthylène.

Qu'il me soit permis de remercier Mme A. PULLMAN et M. G. BERTHIER pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. SERRE et A. PULLMAN. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 447
(2) voir : B. PULLMAN et A. PULLMAN, — *Les Théories électroniques de la chimie organique*, Masson éd., Paris 1952.
(3) voir H. GILMAN. — *Organic chemistry*, tome I, Wiley éd., New-York 1943.
(4) J. SERRE. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 568.
(5) J. SERRE. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 331.
(6) R. PARISER et R. G. PARR. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 767.
(7) M. WOLFSBERG. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 943.
(8) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1947, **192**, 16.
(9) W. MOFFITT — *Proc. Roy. Soc.*, A 1951, **210**, 224.
(10) R. PARISER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 568.
(11) H. J. KOPINECK .— *Z. Naturf.*, 1950, **5a**, 420.
(12) V. SCHOMAKER et L. PAULING. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1769.
(13) W. C. PRICE et W. T. TUTTE. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1940, **174**, 207.
(14) W. C. PRICE et A. D. WALSH. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1940, **174**, 220.
(15) W. C. PRICE et A. D. WALSH. — *Proc. Roy. Soc.*, A 1946, **185**, 182.
(16) G. F. WOODS et L. H. SCHWARTZMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1396.
(17) R. G. PARR et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.
(18) W. J. POTTS. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 65.
(19) Communication personnelle du professeur O. BASTIANSEN.
(20) R. S. MULLIKEN et C. C. J. ROOTHAAN. — *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 219.
(21) J. GUY. — *Ann. de Phys.*, 1949, **4**, 704.
(22) L. E. JACOBS et J. R. PLATT. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **76**, 1142.
(23) J. B. ARMITAGE et M. C. WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2005.
(24) J. B. ARMITAGE, C. L. COOK, N. ENTWISTLE, E. R. H. JONES et M. C. WHITING. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1998.
(25) J. R. PLATT. — Lettre personnelle adressée à M. B. PULLMAN.
(26) G. W. KING et C. K. INGOLD. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 2740.
(27) P. G. WILKINSON et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.* 1955, **23**, 1895.
(28) A. JULG. — *Thèse*, Paris, 1955.
(29) L. H. SUTCLIFFE et A. D. WALSH. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1210.
(30) W. M. SCHUBERT, T. H. LIDDICOET et W. A. LANKA. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 569.
(31) voir, par exemple, J. de HERR. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 637 et R. C. LORD et P. VENKATESWARLU. — *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 1237.
(32) R. G. PARR et G. R. TAYLOR. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 497.
(33) B. PULLMAN et G. BERTHIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 145.
(34) R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE et W. G. BROWN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 41.
(35) R. PAUNCZ. — *Acta Physica Ac. Sc. Hung.*, 1954, **4**, 237.
(36) C. C. J. ROOTHAAN. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1445.

N° 35. — SUR L'ABSORPTION DES ULTRA-SONS PAR LES SOLUTIONS DE MACROMOLÉCULES

par Roger CERF et Gaston LAVILLE

[*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg
et Centre de Recherches Scientifiques, Industrielles et Maritimes, Marseille.*]

(*Manuscrit reçu le* 3.10.55)

SOMMAIRE

On utilise l'interféromètre de Pierce pour étudier l'absorption des ultra-sons par les solutions de macromolécules. On est ramené à mesurer la résistance électrique R du quartz à la résonance. Une méthode simple pour déterminer R, particulièrement bien adaptée aux mesures en haute fréquence, est indiquée. On montre que la résistance R est sensible à la présence de petites quantités de haut polymère dans le liquide.

1. Introduction.

On se propose de mesurer l'absorption des ultra-sons longitudinaux par les solutions de macromolécules en chaînes, dans le but de préciser nos connaissance sur la mécanique interne de ces systèmes.

On sait que pour atteindre les propriétés d'une molécule isolée il convient de dissoudre le produit dans un solvant organique et d'étudier les solutions de concentration décroissante en poussant la dilution au maximum de façon à pouvoir effectuer l'extrapolation à concentration nulle.

Pour mesurer l'absorption des ultra-sons dans les liquides, il faut disposer en général de quantités assez importantes de la substance à étudier. Ainsi pour des fréquences de l'ordre du mégacycle il faut disposer avec la plupart des méthodes au moins d'un litre ou d'un demi-litre de liquide [cf. par exemple Kurtze et Tamm (1)].

Lorsqu'on veut étudier des solutions de macromolécules on se trouve dans l'obligation de réduire la quantité de liquide utilisée dans chaque expérience. Les substances macromoléculaires fractionnées, en effet, ne sont disponibles qu'en très petites quantités (quelques grammes en général, parfois quelques décigrammes).

Nous avons utilisé l'interféromètre à ultra-sons de Pierce (2), qui permet d'utiliser une épaisseur réduite de liquide. On sait depuis les travaux de Hubbard (3, 4) et de Herschberger (5, 6) que l'on peut déterminer avec cet appareil l'absorption du liquide par des mesures de résistances. Par exemple Herschberger (6) mesure pour différentes positions du réflecteur la partie résistive R de l'impédance Z du quartz vibrant en présence de la colonne de liquide.

Il convenait donc avant toute chose de s'assurer que la valeur de la résistance R est suffisamment sensible à la présence de petites quantités de polymère dans le solvant. Nous donnerons un exemple de mesures effectuées sur des solutions de polystyrène montrant qu'il en est bien ainsi.

Nous avons employé pour déterminer R une variante des méthodes utilisées en interférométrie ultra-sonore qui conduit à des opérations très simples et paraît bien adaptée aux mesures de haute fréquence.

On remarquera qu'il est particulièrement indiqué de se ramener à des mesures électriques dans le cas de solutions de hauts polymères, car ces solutions diffusent la lumière de façon très notable, ce qui rendrait délicat le maniement des méthodes optiques.

Il convient de signaler enfin que des expériences assez semblables ont été effectuées en ondes transversales par Mason (7) avec le cristal de torsion. La méthode de Mason a été appliquée avec un succès tout particulier aux solutions de macromolécules.

2. Montage.

L'interféromètre est du type classique. Le réflecteur est porté par une tige qui glisse sans tourner dans sa monture de façon à rester parallèle à lui-même au cours de ses déplacements. Le réflecteur est en outre monté sur une rotule, de sorte qu'en le faisant venir au contact du quartz on lui fait prendre automatiquement la position du parallélisme rigoureux. L'émetteur est une rondelle de quartz de 6 cm de diamètre et d'épaisseur 0,25 cm.

(*) Communication présentée au Congrès International sur les Ultra-sons, Marseille, mai 1955.

La figure 1 donne le schéma du montage électrique. Un générateur haute fréquence suivi d'un

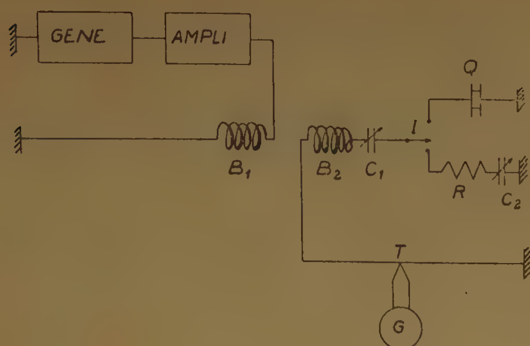


Fig. 1. — Schéma du montage électrique.

amplificateur débite dans une bobine B_1. Le quartz est inséré dans un circuit série comprenant une bobine B_2, couplée de façon lâche à la bobine B_1, un condensateur variable C_1 et une couple thermo-électrique T permettant de mesurer l'intensité i du courant qui traverse le quartz.

Supposons tout d'abord que le quartz métallisé sur ses deux faces vibre librement dans l'air, et faisons varier la fréquence ω des oscillations autour d'une fréquence de résonance ω_0 du quartz. On sait que pour $\omega = \omega_0$ la résistance R présente un maximum extrêmement aigu, et que par suite, la courbe donnant le courant i en fonction de ω présente pour $\omega = \omega_0$ une chute très brusque appelée « crevasse. » Pour que le fond de la crevasse corresponde de façon exacte à la résonance, il convient d'annuler pour $\omega = \omega_0$ la réactance du circuit, et en particulier de compenser la composante selfique de la bobine B_2. C'est le rôle du condensateur variable C_1. Le réglage à la résonance s'effectue alors de la façon suivante : on cherche la valeur de la fréquence et la position du condensateur C_1 pour lesquels le spot du galvanomètre indique une augmentation de courant si l'on modifie la fréquence dans un sens ou dans l'autre, et au contraire une diminution de courant si l'on modifie le capacité C_1 dans un sens ou dans l'autre.

Ce réglage étant réalisé, on mesure facilement la résistance à la résonance du quartz. L'inverseur I permet de substituer au quartz un circuit qui, à la résonance, lui est équivalent, et qui comprend, en série avec une résistance, une capacité C_2 de quelques picofarads. On règle alors la capactié C_2 de façon que, à toute variation de C_2 corresponde une diminution du courant indiqué par le couple; on règle la résistance R de façon à rétablir la même valeur du courant que dans la première expérience où le courant traversait le quartz. On obtient ainsi, directement, la résistance de rayonnement du quartz à la résonance.

Lorsque le quartz, monté de façon à éviter tout amortissement parasite, vibre dans l'air, on trouve une résitance R pratiquement infinie.

Supposons maintenant que le quartz vibre en présence de la colonne de liquide. Les réglages préliminaires de la fréquence ω et de la capacité C_1 étant supposés réalisés, on va trouver en déplaçant le réflecteur, une série de crevasses correspondant à des lames liquides d'épaisseur égale à un nombre entier de demi-longueurs d'ondes. Le réglage sur chacunes de ces crevassses est d'une très grande sensibilité.

La pointe de la courbe $R(\omega)$ pour $\omega = \omega_0$ est cette fois moins accentuée, et l'on trouve une résistance à la résonance R d'autant plus petite que le liquide est plus absorbant. En principe la résistance R est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption α, mais il y a lieu de tenir compte d'une série de corrections, et ce n'est pas notre but de les discuter ici.

Nous avons voulu étudier l'influence de la présence de petites quantités de haut polymère dans le liquide sur la valeur R.

3. Mesures.

Nous avons étudié des solutions de polystyrène dans le benzène. La masse moléculaire de l'échantillon étudié est environ 2.10^6. Nous avons mesuré pour une fréquence de 1,15 Mc la résistance à la résonance du quartz dans le benzène pur et dans quatre solutions dont les concentrations respectives étaient 3 - 1,5 - 1 - 0,5 g de polymère pour 100 cm^3 de solution. La résistance à la résonance du quartz dans le benzène pur était 1 305 ohms. Les résistances trouvées dans les solutions étaient inférieures à

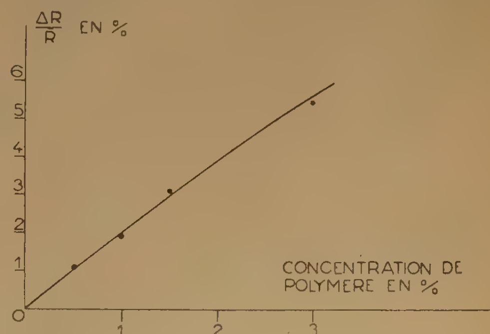


Fig. 2. — Résultats pour des solutions de polystyrène dans le benzène.

cette valeur; la figure 2 montre les valeurs de $\Delta R/R$

en pour cent portées en fonction de la concentration de la solution également exprimée en pour cent.

Ces résultats montrent que la méthode pourra être appliquée aux problèmes de la Physique Macromoléculaire. Nous disposons d'ailleurs d'une marge considérable d'augmentation de sensibilité, et des perfectionnements de l'appareillage sont en cours.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Kurtze et K. Tamm. — *Acustica*, 1953, **3**, 33.
(2) G. W. Pierce. — *Proc. Amer. Acad.* Boston., 1925, **60**, 271.
(3) J. C. Hubbard. — *Phys. Rev.*, 1931, 1, **38**, 1011.
(4) J. C. Hubbard. — *Phys. Rev.*, 1922, 2, **41**, 523.
(5) W. D. Herschberger. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1931, **3**, 263.
(6) W. D. Herschberger. — *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1932, **4**, 273.
(7) W. P. Mason. — *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.*, 1947, **69**, 359.

N° 36. — ACTION DES RAYONS GAMMA SUR LES POLYMERES A L'ÉTAT SOLIDE
II. — Dégradation du polyméthacrylate de méthyle et de l'acétate de cellulose.

par ADOLPHE CHAPIRO

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 17.10.55)

SOMMAIRE

On a étudié l'action des rayons γ sur le polyméthacrylate de méthyle et l'acétate de cellulose. On a trouvé pour les deux polymères une décroissance progressive de la température de fusion avec la dose. Dans le cas du polyméthacrylate de méthyle, on a observé l'existence d'un post-effet. L'étude de la coloration et des spectres d'absorption de ce polymère au cours de l'irradiation montre l'existence de deux processus indépendants : un déplacement définitif du domaine d'absorption dans l'U.V. vers le visible et l'apparition d'une bande d'abosprtion à 5 050 Å. Cette dernière disparaît lentement à 20° et très rapidement à 80°. La signification de ces résultats est discutée et on examine les différents processus chimiques qui permettraient de rendre compte de la dégradation radiochimique des polymères.

La première partie de ce travail [1] a été consacrée à l'étude de la réticulation du polyéthylène sous l'action des rayons γ. Nous avions montré comment il était possible de suivre l'avancement de la réaction à l'aide d'un essai thermique extrêmement simple qui permettait par ailleurs d'obtenir certains renseignements intéressants sur les modifications subies par le polymère après irradiation. Les résultats ainsi obtenus nous ont permis en particulier de mettre en évidence le rôle important joué par l'oxygène au cours de l'irradiation et nous avons pu évaluer le rendement radiochimique de la réaction.

Dans le présent travail nous allons exposer quelques résultats obtenus en étendant nos expériences à deux autres polymères, le polyméthacrylate de méthyle (plexiglas) et l'acétate de cellulose (rhodoïd), qui sont deux représentants typiques des polymères dégradés par l'irradiation.

Rappelons que l'irradiation du polyméthacrylate de méthyle a déjà été étudié par CHARLESBY et collaborateurs [2,3,4] et par LAWTON et coll. [5], et la dégradation de la cellulose par SAEMAN et coll. [6]. Enfin PRICE et coll. [7] ont décrit la dégradation radiochimique de la dextrine (*).

(*) Une bibliographie d'ensemble sur l'étude de l'action des rayonnements ionisants sur les polymères à l'état solide a été donnée dans la première partie de ce travail [1].

En dehors de ces études, de nombreuses observations ont été faites dans différents laboratoires sur la coloration de ces polymères irradiés et sur la modification de certaines propriétés mécaniques au cours de l'irradiation [voir en particulier SISMAN et BOPP [8]].

Dans le présent travail, nous avons étudié l'évolution des modifications produites en fonction de la dose d'irradiation, en examinant plus particulièrement la température de fusion des polymères et la coloration induite par le rayonnement.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

1° *Polymères.* Les éprouvettes de polyméthacrylate de méthyle ont été découpées dans une plaque commerciale de « plexiglas » de 1 mm d'épaisseur. Ce polymère contenait très peu de plastifiant; sa masse moléculaire moyenne, calculée d'après les mesures viscosimétriques dans le chloroforme, à l'aide de l'équation de BAYSAL et TOBOLSKY [9], était de 1 800 000.

Les éprouvettes d'acétate de cellulose étaient découpées dans une plaque commerciale de « rhodoïd » de 15/10 mm d'épaisssseur.

Les éprouvettes standard pour l'essai thermique (voir plus loin) mesuraient 5 × 10 mm et étaient percées de deux trous de 1 mm, comme dans nos expériences antérieures avec le polyéthylène [1].

2° *Irradiations.* La plupart des irradiations ont été faites avec le rayonnement γ d'une source de 25 curies de ^{60}Co. Les intensités utilisées étaient identiques à celles de nos expériences antérieures [1]. Ces intensités, exprimées par rapport à un rendement radiochimique de l'oxydation du sulfate terreux $G_{Fe^{+++}} = 15{,}5$ (au lieu de la valeur $G_{Fe^{+++}} = 20{,}8$ adoptée précédemment), étaient respectivement de 580, 152 et 57 roentgens/mn.

Des irradiations ont été effectuées également à des intensités plus grandes avec les rayons X émis

par un tube Holweck à anticathode de molybdène (*) : Tension d'alimentation : 37 KV; rayonnement global non filtré, λ moyen = 0,9 Å.

L'intensité incidente était de 88 000 r/mn. Pour obtenir des irradiations plus uniformes dans la masse des éprouvettes, celles-ci étaient irradiées pendant des temps égaux sur leurs deux faces. Dans ces conditions l'intensité moyenne effective était de 72 500 r/mn.

La plupart des irradiations ont été faites en présence d'air; quelques irradiations avec les rayons γ ont été effectuées sous vide. La température d'irradiation était de 19° C.

3° *Essai thermique.* Nous avons utilisé l'appareil déjà décrit précédemment (1). Les éprouvettes, soumises à une charge de 7 g, étaient chauffées progressivement dans un bain de mercure. On notait l'allongement de l'éprouvette en fonction de la température et la température de rupture. Pour les deux polymères étudiés ici, la rupture se produisait très brusquement; la « température de fusion » était définie à ± 3° près. La tension initiale sur les éprouvettes correspondait à 1,4 g/mm² pour le plexiglas et 0,93 g/mm² pour le rhodoïd.

4° *Mesure des spectres d'absorption dans le visible et l'UV.* Les spectres d'absoprtion du plexiglas ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam S.P. 500 entre 3 000 et 8 000 Å.

Pour cela des plaquettes de polymère, mesurant 12 × 45 mm, étaient disposées dans le porte-cellules standard de cet appareil. L'absorption était mesurée point par point pour chaque longueur d'onde.

Résultats.

I. IRRADIATION DU POLYMÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

1° Courbes allongement-température.

La figure 1 représente quelques courbes expérimentales obtenues avec des éprouvettes de plexiglas ayant subi des doses croissantes de rayonnement. On voit que sous la charge appliquée, le plexiglas non irradié (courbe 0) commence à se déformer vers 260° puis, vers 315°, l'éprouvette s'allonge brusquement et se rompt à 325°. Plusieurs courbes superposables ont été obtenues avec différents échantillons témoins. Il faut noter que la température de ramollissement de ce polymère est en réalité beaucoup plus basse, 150° environ, mais la charge utilisée est insuffisante pour déformer les éprouvettes à cette température. A la température de rupture, le polymère présente la consistance d'un liquide visqueux.

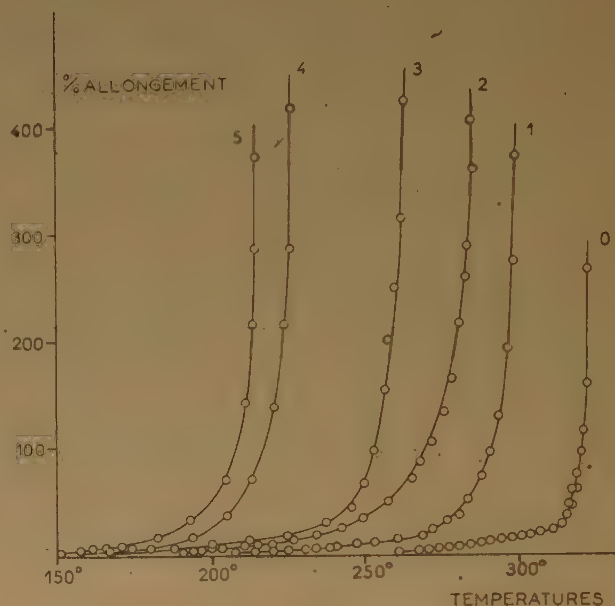


Fig. 1. — Allongement des éprouvettes de plexiglas en fonction de la température sous une charge constante de 1,4 g/mm².

Dose reçue.

Courbe 0. Témoin non irradié
1. 820 000 rœntgens
2. 1 080 000 —
3. 1 500 000 —
4. 2 300 000 —
5. 3 250 000 —

Les échantillons irradiés donnent des courbes analogues, mais déplacées vers les températures inférieures et on voit sur la figure que le déplacement augmente avec la dose reçue. La forme de toutes ces courbes rappelle celle des courbes de premier type, obtenues avec le polyéthylène dans le domaine de doses où ce polymère n'était pas réticulé (1). La « largeur des courbes » c'est-à-dire l'intervalle de températures compris entre la température correspondant au début de l'allongement et la température de rupture des éprouvettes, est sensiblement constante et égale à 60-70° C.

On peut encore remarquer sur la figure que l'allongement maximum des éprouvettes au moment de la rupture est plus grand pour les éprouvettes irradiées que pour les éprouvettes témoin. Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation de ces observations.

(*) Je tiens à remercier M. Latarjet pour avoir mis à ma disposition ce tube de rayons X et M. Morenne pour l'aide fournie pendant ces irradiations.

2° Variation de la température de fusion en fonction de la dose.

La figure 2 représente la variation de la température de rupture des éprouvettes en fonction de la dose.

Les courbes de la figure 2 *a* montrent l'allure du phénomène pour les petites doses. On voit que, pour les petites doses, l'effet de l'irradiation est fonction de l'intensité du rayonnement; l'abaissement de température pour une dose donnée est d'autant plus grand que l'intensité est plus petite. Pour des doses supérieures à 5 mégaroentgens, les points expérimentaux se placent tous sur une même courbe, quelle que soit l'intensité (fig. 2 *b*).

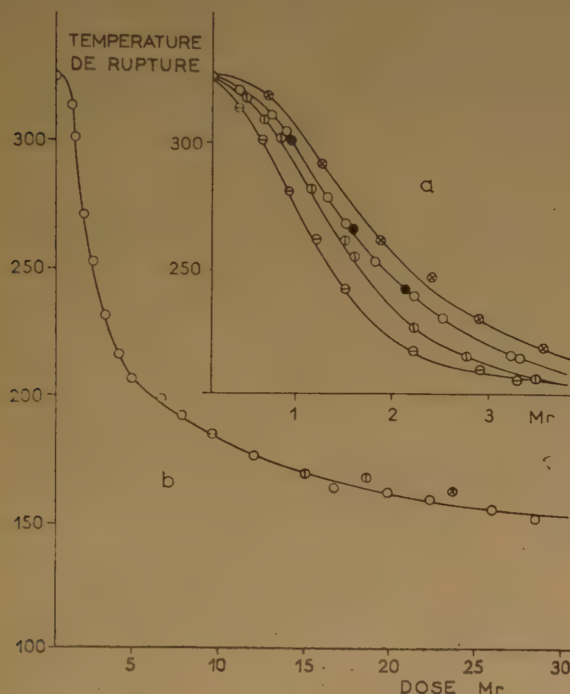


Fig. 2. — Température de rupture des éprouvettes de plexiglas en fonction de la dose d'irradiation (en mégarœntgens).
Intensités.
○ 580 r/mn.
⦶ 152 r/mn.
⊖ 57 r/mn.
● 580 r/mn (sous vide)
⊗ 72 500 r/mn (rayons X).

On peut encore remarquer sur la figure 2 *b* que le point de fusion du polymère décroît d'abord très rapidement avec la dose mais que pour des doses supérieures à 5-7 Mr, la pente de la courbe est plus faible. La figure 2 *a* montre que la chute initiale, rapide du point de fusion est précédée d'une « période d'induction » qui est d'autant plus longue que l'intensité est plus forte.

Quelques éprouvettes ont été irradiées sous vide après un dégazage préalable sous vide poussé pendant 24 h. Ces expériences n'ont été effectuées qu'à une seule intensité (580 r/mn) et pour des doses relativement petites. Les points expérimentaux ainsi obtenus se placent tous sur la courbe correspondant à 580 r/mn, obtenue dans le cas des irradiations en présence d'air (fig. 2 *a*). Rappelons que dans le cas du polyéthylène nous avons obtenu des résultats très différents par irradiation en présence d'air et sous vide [1].

Par contre, tout comme dans le cas du polyéthylène, nous avons trouvé un « post-effet », c'est-à-dire que, pour une dose d'irradiation donnée, la température de fusion continue à décroître si on laisse reposer l'échantillon 24 à 48 h après l'arrêt de l'irradiation. La chute de la température de fusion due au post-effet est de l'ordre de 10 à 15° C, ce qui est nettement supérieur aux imprécisions expérimentales. Quelques expériences préliminaires ont montré que l'importance du post-effet est pratiquement la même en présence d'air et sous vide et qu'elle croît avec l'intensité du rayonnement.

3° Coloration.

Après irradiation, les plaquettes de plexiglas sont colorées en jaune à brun-rouge. Cette coloration commence à être discernable à l'œil après des doses de l'ordre de 3 mégaroentgens et son intensité croît avec la dose.

On peut distinguer deux types de colorations :

a) une coloration jaune, persistant même après un chauffage prolongé à 80° C.

b) une coloration plus rougeâtre, observée immédiatement après l'irradiation et qui s'atténue lentement à la température ordinaire, plus rapidement si l'éprouvette est chauffée à 80° C. Rappelons que Ross et Charlesby [3] ont également observé que la coloration brune du plexiglas irradié disparaît au moment où apparaissent les bulles de gaz dans la masse du polymère c'est-à-dire lorsque celui-ci se ramollit. De plus, au cours des irradiations effectuées avec les rayons X, mais à une très grande densité, nous avons observé une coloration jaune-orangée fugitive. Dans le cas des petites doses, cette coloration disparaissait en quelques minutes après l'arrêt de l'irradiation.

4° Spectres d'absorption.

La figure 3 représente les spectres d'absorption du plexiglas avant irradiation (courbe 1) et après des doses croissantes de rayons γ. On voit que sous l'effet du rayonnement :

a) l'absorption continue dans l'UV., se déplace vers les longueurs d'onde plus grandes,

b) il apparaît une bande d'absorption peu intense à 5 050 Å. L'intensité de cette bande d'absorption décroît lentement avec le temps si l'échantillon est maintenu à la température ordinaire (fig. 3 *b*); un chauffage de 10 mn à 80° la fait disparaître complètement. Cette bande serait donc responsable de la coloration rougeâtre passagère des éprouvettes et peut-être également de la coloration fugitive observable pendant les irradiations à forte intensité.

5° Autres observations.

a) *Odeur.* Le plexiglas irradié possède une odeur piquante caractéristique; cette odeur disparaît rapidement après repos à l'air.

b) *Fragilité.* Les plaquettes de plexiglas ayant reçu des doses supérieures à environ 15 Mr deviennent très fragiles. L'examen entre polariseurs croisés révèle l'existence de tensions internes importantes. Certaines des plaquettes destinées à l'étude spectroscopique se brisaient spontanément après 25-30 Mr.

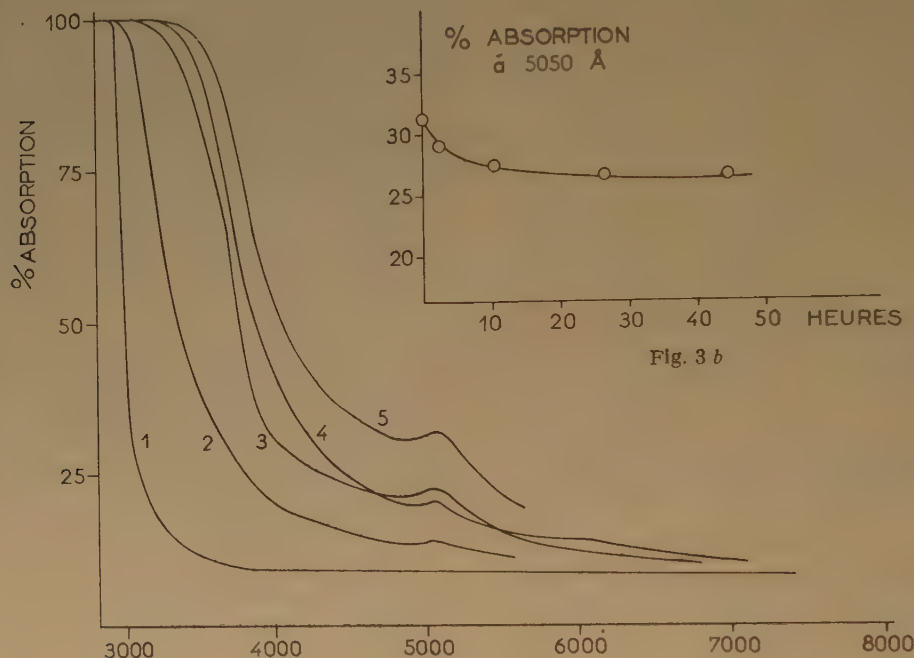


Fig. 3. — et 3 *b*. — Spectres d'absorption du plexiglas. (épaisseur 1 mm).
Courbe 1. témoin non irradié
— 2. après 5 Mr.
— 3. après 11 Mr.
— 4. après 36 Mr suivi d'un repos de 48 h à 20°
— 5. après 45 Mr.

Fig. 3*b*. — Décroissance de l'absorption à 5 050 Å en fonction du temps à 20°.

Le déplacement du domaine d'absorption continu vers le visible s'atténue aussi légèrement après chauffage à 80° mais il est difficile de dire si ce phénomène n'est pas entièrement dû à la disparition de la bande à 5 050 Å ou s'il s'agit également d'un affaiblissement de l'absorption dans l'UV. Rappelons que Alexander, Charlesby et Ross [4] ont trouvé un déplacement analogue de l'absorption UV. en mesurant le spectre du polymère irradié en solution dans le chloroforme. Par contre la bande à 5 050 Å n'apparait pas en solution.

D'autres se brisaient à la moindre contrainte mécanique, souvent pendant les manipulations. D'autre part, des blocs massifs de plexiglas, soumis à des doses de l'ordre de 20 Mr, se brisent spontanément avec formation de craquelures dans toute leur masse, quelquefois un à deux mois après la fin de l'irradiation. Une observation analogue a déjà été faite par Charlesby et Ross [2,3].

c) *Aspect des éprouvettes après l'essai thermique.* Après la rupture, les éprouvettes étaient réduites à

deux petits grains ovoïdes terminés par de longs fils très fins.

Dans les expériences avec des éprouvettes ayant reçu des doses supérieures à 15 Mr, les deux fragments renfermaient de nombreuses bulles.

II. IRRADIATION DE L'ACÉTATE DE CELLULOSE

1° Essai thermique.

Avec le rhodoïd nous avons retrouvé des résultats qualitativement semblables à ceux décrits précédemment pour le plexiglas.

La figure 4 représente quelques courbes de l'allongement des éprouvettes de rhodoïd en fonction de la température. La forme de ces courbes rappelle celles des courbes de la figure 1.

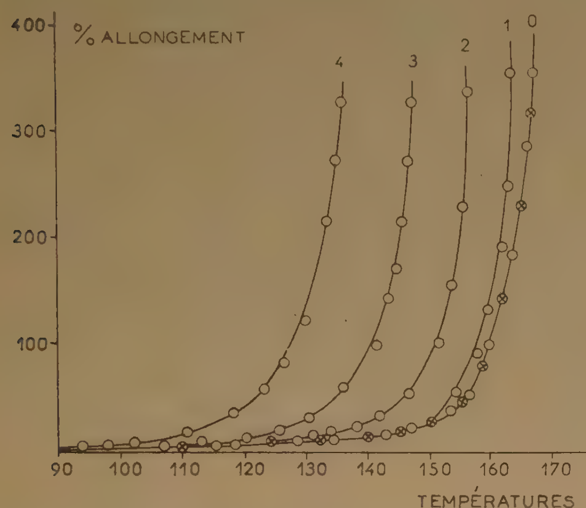


Fig. 4. — Allongement des éprouvettes de rhodoïd en fonction de la température sous une charge constante de 0,93 g/mm².

Dose reçue

Courbe 0. Témoin non irradié
— 1. 1 760 000 r.
— 2. 3 240 000 r.
— 3. 8 500 000 r.
— 4. 19 200 000 r.

La variation de la température de fusion du polymère en fonction de la dose est représentée sur la figure 5. La plupart de nos expériences ont été effectuées à une seule intensité de rayon γ : 580 r/mn. Cependant quelques expériences, effectuées avec des intensités plus petites (152 et 57 r/mn), ont donné des points qui se placent sur la même courbe. D'autre part quelques irradiations effectuées sous vide et en atmosphère d'azote ont donné des résultats identiques à ceux obtenus après irradiation dans l'air (voir fig. 5).

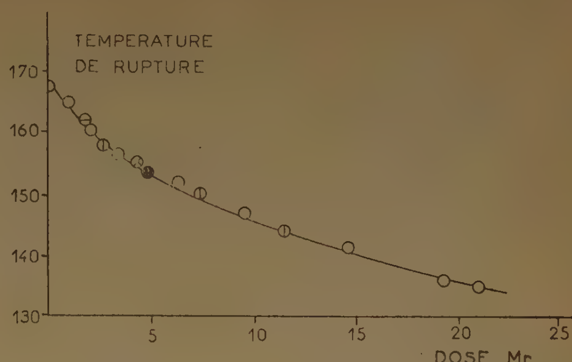


Fig. 5. — Température de rupture des éprouvettes de rhodoïd en fonction de la dose.

Intensités.

⊖ 580 r/mn.
⦶ 152 r/mn.
⊖ 57 r/mn.
● 580 r/mn (sous vide).
⊗ 580 r/mn (sous azote).

On voit sur la figure 5 que le point de fusion du polymère décroît régulièrement avec la dose. La pente de cette courbe est voisine de celle de la deuxième branche de la courbe correspondante du plexiglas (fig. 2 *b*). De plus cette courbe ne présente pas de « période d'induction » comme celles que nous avons observées dans le cas du plexiglas (fig. 2 *a*).

2° Autres observations.

a) *Couleur.* Pour des doses supérieures à 3 Mr environ, le rhodoïd devient jaune puis brun. Enfin pour les doses très élevées (supérieures à 40 Mr), le polymère devient noir opaque. Toutes ces colorations paraissent stables au cours du temps.

b) *Odeur.* Immédiatement après l'irradiation, l'acétate de cellulose a une odeur acide rappelant celle de l'acide acétique. Cette odeur disparaît rapidement.

c) *Fragilité.* Le rhodoïd peut subir des doses de rayonnement relativement élevées sans perdre de façon notable sa résistance mécanique. Ce polymère devient cassant pour des doses supérieures à 15-20 Mr.

INTERPRÉTATION.

1° Résultats des essais thermiques.

Dans la première partie de ce travail [1], nous avons trouvé que la température de fusion du polyéthylène

augmentait régulièrement avec la dose d'irradiation, c'est-à-dire quand la masse moléculaire moyenne de ce polymère augmentait par suite de la formation de chaînes ramifiées.

La diminution de la température de fusion avec la dose, trouvée pour le polyméthacrylate de méthyle et l'acétate de cellulose irradiés, est certainement liée à la dégradation radiochimique de ces polymères; cette dégradation a déjà été trouvée par d'autres auteurs pour le plexiglas [4,5] et la cellulose [5,6].

Dans le cas du plexiglas, le phénomène que nous avons observé est en réalité plus compliqué. En effet on sait que ce polymère se dégrade rapidement si on le chauffe à des températures relativement basses (100-130°), à condition de produire simultanément des radicaux libres (par voie photochimique par exemple) [10,11]. Cette dégradation est une dépolymérisation en chaîne avec formation de monomère. On peut donc prévoir que les radicaux libres « gelés » dans la masse du polymère après l'arrêt de l'irradiation (voir plus loin), amorcent la réaction de dépolymérisation pendant notre essai thermique. Cette dégradation s'ajoute à la dégradation « directe » produite par le rayonnement et doit contribuer à l'abaissement du point de fusion mesuré. Le dégagement de monomère pendant l'essai thermique a été nettement mis en évidence par son odeur caractéristique.

Un deuxième phénomène peut encore compliquer les résultats. En effet, si la dégradation du plexiglas et en particulier la dépolymérisation en chaîne mentionnée ci-dessus, fournit des produits de très bas poids moléculaire (monomère et aussi dimère, trimère, etc...) ceux-ci peuvent jouer le rôle de solvants et de plastifiants du polymère et abaisser encore la température de fusion. Nous pensons que c'est ainsi qu'il faut interpréter la chute initiale rapide de la température de fusion (fig. 2). En effet, la formation de petites quantités de monomère produit un abaissement brusque de la température de fusion observable dès le début de l'irradiation. Pour des doses plus élevées, la quantité de monomère présent à la fin de l'irradiation doit tendre vers une limite en raison de la réaction inverse de polymérisation et l'importance de cet effet secondaire doit par conséquent diminuer. On observe alors la deuxième branche à décroissance lente (fig. 2 *b*), de pente comparable à celle de la courbe trouvée dans le cas de l'acétate de cellulose (fig. 5) dans lequel il n'y a pas production de monomère-solvant. Il est peut-être aussi possible d'expliquer l'augmentation de l'allongement maximum à la rupture des éprouvettes de plexiglas irradiées (fig. 1) par une « plastification » du polymère par des produits de dégradation liquides ou semi-liquides.

L'ensemble de ces phénomènes conduisant à l'abaissement de la température de fusion du polyméthacrylate de méthyle permettent de comprendre aisément l'observation de Charlesby et Ross [2,3] selon laquelle la température nécessaire pour l'apparition de bulles de gaz dans ce polymère décroît avec la dose de rayonnement. En effet l'apparition des bulles est évidemment liée au ramollissement du polymère. Pour des doses très élevées, l'abaissement de la température de fusion peut être tel que les bulles apparaissent pendant l'irradiation à la pile (70° C).

2° Post-Effet. — Effet de l'intensité.

Comme nous l'avons vu ci-dessus (fig. 2), l'abaissement de la tempéraure de fusion, pour une dose d'irradiation donnée, est fonction de l'intensité du rayonnement; l'effet d'une certaine dose de rayonnement est d'autant plus grand que l'intensité est plus petite. Ce phénomène est très marqué pour les petites doses, il disparaît complètement pour des doses supérieures à environ 5 Mr. Nous pensons que cette augmentation de l'efficacité du rayonnement avec la durée de l'irradiation est due à une lente dégradation à froid qui est mise en évidence par l'existence d'un post-effet. Étant donnée la lenteur de cette réaction, celle-ci se manifeste davantage aux petites intensités, pour lesquelles les temps d'irradiation sont très longs. Remarquons qu'Alexander, Charlesby et Ross n'ont pas trouvé de post-effet en suivant la dégradation par des mesures de viscosités [4]. Ce désaccord peut s'expliquer en admettant que la dégradation à froid donne naissance à de petites quantités de produits de bas poids moléculaire qui affectent beaucoup la tempétarure de fusion (voir la première branche de la courbe 2 *b*) mais influent peu sur la viscosité de la solution.

3° Coloration. — Spectres d'absorption.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, le polyméthacrylate de méthyle irradié subit deux colorations de nature différente.

a) une coloration jaune persistante qui correspond à un déplacement du domaine d'absorption UV. vers les longueurs d'onde plus grandes. Cette modification du spectre qui se conserve après dissolution du polymère irradié est certainement due à une transformation chimique du polymère, peut-être à la formation de doubles liaisons conjuguées. Une coloration analogue s'observe après irradiation prolongée du polyéthylène pour lequel on a également observé un déplacement de l'absorption UV. vers les longueurs d'onde plus grandes [12].

b) une coloration rougeâtre passagère liée à l'apparition d'un pic d'absorption à 5 050 Å. Ce phénomène est très différent du précédent. Il est à rapprocher de l'apparition de bandes d'absorption entre 4 000 et 5 000 Å dans les verres ([13]), le quartz ([14]) et les halogénures alcalins ([15]) soumis à l'action des rayonnements. Enfin on peut remarquer que certains radicaux libres stables, comme le diphénylpicrylhydrazyle, ont une bande d'absorption intense dans la région de 5 000 Å.

La cause de cette coloration après irradiation peut être attribuée soit à des électrons piégés (« centres F »), soit à la présence de radicaux libres « gelés ». Dans le cas du polyméthacrylate de méthyle, l'hypothèse des centres F semble peu probable en raison de l'absence d'une structure ordonnée. Par contre, le caractère fugitif de cette coloration et la décroissance lente de son intensité au cours du temps (fig. 3 *b*) semblent confirmer l'existence de radicaux libres gelés dans la masse du polymère. Ces radicaux libres seraient responsables du post-effet observé et disparaîtraient lentement au cours de cette réaction. Une étude cinétique plus détaillée de la disparition de cette coloration doit permettre de vérifier cette interprétation et d'obtenir des renseignements sur le mécanisme de la dégradation à froid.

Enfin nous pensons que ces observations sont à rapprocher des mesures de résonance paramagnétique faites par plusieurs auteurs sur le plexiglas irradié. Schneider et collaborateurs ([16]) ont signalé pour la première fois que le plexiglas irradié était paramagnétique. Ces auteurs avaient attribué cette observation à l'existence d'électrons piégés. Des mesures récentes de Combrisson et Uebersfeld ([17,18]) ont confirmé ce résultat et ces auteurs ont observé en outre que l'intensité de l'absorption paramagnétique décroît lentement avec le temps; le signal est cependant encore très net plusieurs mois après l'arrêt de l'irradiation. Ces phénomènes ont été interprétés en admettant l'existence de radicaux libres « gelés » ([17,18]) dont la durée de vie est très longue en raison de la grande rigidité du milieu.

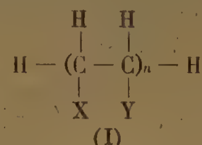
4° Mécanisme de la dègradation radiochimique. — Distinction entre polymère dégradés et polymères réticulés.

Dans notre précédent travail ([1]) nous avons examiné les différents processus chimiques qui permettent de rendre compte de la formation des ponts intermoléculaires au cours de la réticulation du polyéthylène. Nous nous proposons de discuter dans ce qui suit les divers mécanismes permettant de comprendre la dégradation radiochimique.

Remarquons tout d'abord qu'une première distinction entre polymères réticulés et polymères dégradés par l'irradiation peut se déduire immédiatement de l'examen de la structure chimique de ces deux groupes de polymères (*).

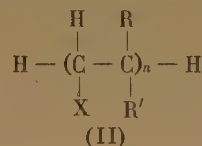
En effet tous les polymères qui sont réticulés, possèdent au moins un atome H sur chaque carbone de la chaîne [voir en particulier les tableaux des deux groupes de polymères publiés dans les références ([5,19,22])].

On peut représenter schématiquement les polymères de ce groupe de la façon suivante :



où X et Y désignent un radical organique ou un atome H, Cl etc... Dans ce groupe on peut citer : le polyéthylène, le polyméthylène, le polypropylène, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, l'acide polyacrylique ainsi que les esters et l'amide polyacrylique, le polystyrolène, la polyvinylpyrrolidone et les éthers polyvinyliques.

Par contre tous les polymères, dont le motif renferme au moins un carbone quaternaire (structure II) sont dégradés par l'irradiation.



R et R' étant des susbituants autres que H. Ce deuxième groupe comprend les dérivés méthylés des polymères du premier groupe : le polyisobutylène, l'acide polyméthacrylique et les esters et l'amide polyméthacryliques, le poly-α-méthylstyrolène et également : le chlorure de vinylidène le polytrifluorochloroéthylène et le teflon.

Parmi les polymères qui ne correspondent ni à l'une ni à l'autre de ces structures, on peut mentionner les caoutchoucs naturels et artificiels, le nylon et les siloxanes qui sont réticulés et la cellulose et ses dérivés qui sont dégradés.

Un deuxième point important est le parallélisme frappant qui existe entre la stabilité thermique des polymères et leur comportement vis-à-vis du rayonnement. Cette remarque, qui a déjà été faite par Wall ([23]), est illustrée de façon particulièrement nette par le travail publié récemment par Madorsky et Straus ([24]). En effet d'après les résultats de ces auteurs [voir tableau VIII de la référence ([24])] on peut distinguer trois groupes de polymères selon le

(*) Cette remarque a déjà été faite par Miller et collaborateurs ([19]), par Magat ([20]) et par Charlesby ([21]).

taux de monomère contenu dans les produits de la dégradation thermique. Ces résultats sont regroupés ci-dessous :

Taux de monomère contenu dans les produits de la dégradation thermique des polymères [d'après Madorsky et Straus([24])]

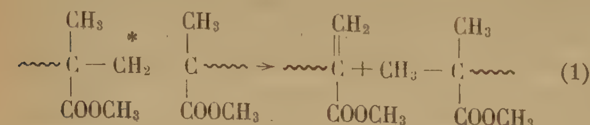
Moins de 30 % de monomère	30-70 % de monomère	100 % de monomère
Polyméthylène	Polyisobutylène (32 %)	Polyméthacrylate de méthyle
Polyéthylène .	Polystyrolène (42 %)	Poly-α-méthylstyrolène
Polypropylène.	Poly-α-deutérostryrolène (70 %)	Teflon.
Polyvinylcyclohexane		

On voit que la première et la troisième colonne de ce tableau ne renferment que des polymères du 1er groupe et du 2e groupe respectivement tandis que dans la deuxième colonne on trouve à la fois le polyisobutylène qui est dégradé et le polystyrolène qui est réticulé par l'irradiation.

Enfin Cowley et Melville ([11]) ont trouvé que sous l'action des rayons U.V., à une température de l'ordre de 200-250° C, les polymères qui se dégradent le plus rapidement sont le polyméthacrylate de méthyle et le poly-α-méthylstyrolène (polymères du deuxième groupe) tandis que le polystyrolène ne se dégrade que très lentement et que les polymères suivants : polyacrylate de méthyle, acide polyméthacrylique, polyacrylonitrile, polyisobutylène et acétate de polyvinyle ne se dégradent pas de façon perceptible.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la dégradation radiochimique des polymères du deuxième groupe.

C'est ainsi que Alexander, Charlesby et Ross ([4]) admettent, qu'à la suite de l'impact électronique, la molécule de polyméthacrylate de méthyle peut conserver son excitation pendant un temps assez long jusqu'à ce qu'une configuration particulière de la molécule favorise un réarrangement interne avec formation de deux fragments stables :

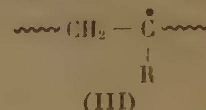


Selon cette interprétation, seuls les polymères pour lesquels un réarrangement de ce type est impossible devraient se réticuler ([4]). Or il est évident que l'on peut imaginer un mécanisme tout à fait analogue pour le polyéthylène par exemple, qui est un cas typique des polymères qui sont réticulés par l'irradiation. En effet on aurait dans ce cas :

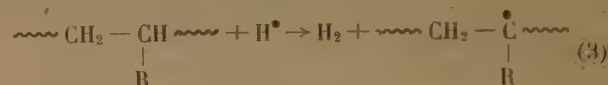


D'autre part, l'existence d'un état excité de grande durée de vie parait peu probable d'autant plus que, comme l'ont montré ces mêmes auteurs ([25]), les phénomènes de tranfert d'excitation peuvent être très importants dans les polymères irradiés.

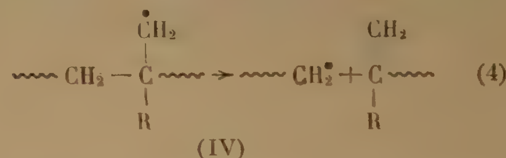
Miller et collaborateurs ([19]) ont proposé un mécanisme d'après lequel l'action radiochimique primaire produirait la rupture d'une liaison C — H avec formation, dans le cas des polymères du premier groupe d'un macroradical (III) :



« stabilisé par résonance avec le groupe R », qui se recombinerait ensuite avec un autre radical de même type, formé par interaction de l'atome H arraché avec une molécule voisine :

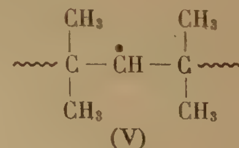


Par contre, dans le cas des polymères du 2e groupe, les macroradicaux primaires (IV) ne seraient pas stabilisés par résonance avec R et se décomposeraient pour donner deux fragments dont l'un serait « stabilisé par résonance entre la double liaison et le groupe R ».



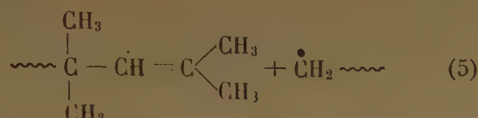
Un mécanisme analogue a été proposé par Wall ([23]). Or on peut remarquer que d'après cette hypothèse le polyéthylène devrait se dégrader puisque l'énergie de résonance du radical $\sim CH_2 - \dot{C}H \sim$ est extrêmement faible.

Enfin Karpov et collaborateurs ([12]) admettent que dans le cas du polyisobutylène, l'acte radiochimique



le plus probable est l'arrachement d'un hydrogène secondaire avec formation du macroradical (V).

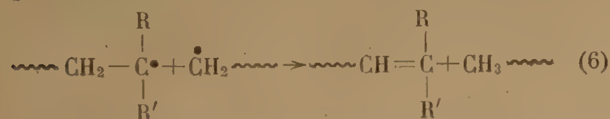
Les radicaux de ce type ne pourraient pas se recombiner entre eux en raison de l'encombrement stérique et se stabiliserait par réarrangement interne en donnant



La double liaison ainsi formée est elle-même trop encombrée pour participer à une réaction ultérieure et par conséquent une telle coupure de la chaîne serait définitive.

Cependant on peut faire à ces deux dernières hypothèses l'objection suivante : si les macroradicaux de type IV ou V ont une durée de vie assez longue, leur concentration doit augmenter rapidement au cours de l'irradiation et on ne peut plus dans ce cas négliger les recombinaisons des radicaux IV entre eux ni celles de IV et de V avec des atomes H qui sont toujours produits en quantités importantes. Ceci est d'autant plus vrai que l'on est obligé d'admettre une très grande probabilité pour la recombinaison de deux macroradicaux dans un polymère solide pour expliquer le rendement élevé de la réticulation radiochimique [cf. référence (1)]. Il en résulte que si l'un ou l'autre de ces deux mécanismes était réalisé, la dégradation radiochimique atteindrait rapidement une limite, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux.

Une autre hypothèse, permettant de rendre compte de façon plus directe de la dégradation radiochimique, serait d'admettre qu'à côté de l'arrachement d'un H, l'acte radiochimique primaire pourrait également conduire à la coupure d'une liaison C — C de la chaîne principale du polymère (*). Les deux macroradicaux ainsi formés restent enfermés pendant un temps assez long dans une cage de Franck-Rabinowich en raison de la lenteur des phénomènes de diffusion à l'état solide. Dans le cas des polymères du premier groupe, les deux tronçons se recombineraient pour donner la molécule initiale, tandis que pour les polymères du deuxième groupe, une réaction de disproportionnement serait plus probable :



et on aurait ainsi une rupture définitive de la chaîne (**).

Cette interprétation est appuyée par le fait que les chaînes croissantes dans la polymérisation du méthacrylate de méthyle réagissent par disproportionnement tandis qu'elles se recombinent dans le cas de la polymérisation du styrolène (26). De plus, comme l'a fait remarquer Wall (23), les polymères du premier groupe se caractérisent par une chaleur de polymérisation plus élevée que les polymères du 2e groupe; la stabilisation des tronçons obtenus par coupure de la chaîne de ces derniers serait par conséquent favorisée.

Enfin il a été observé que la dégradation radiochimique du polyméthacrylate de méthyle (4) et du polyisobutylène (27) est favorisée par une élévation de la température; or on sait qu'une élévation de la température favorise le disproportionnement aux dépens de la recombinaison qui n'exige qu'une énergie d'activation très petite, sinon nulle.

Il faut cependant noter que les probabilités relatives des réactions de recombinaison et de disproportionnement ne sont connues jusqu'à présent que pour les radicaux dérivant du méthacrylate de méthyle et du styrolène et il n'est pas possible de généraliser les considérations précédentes à l'ensemble des polymères des deux groupes. De plus, même pour ces deux polymères, les résultats ont été obtenus pour des chaînes croissantes en polymérisation, alors qu'il s'agit ici des deux tronçons obtenus par coupure de la chaîne dont l'un au moins doit avoir une structure chimique différente. Enfin il n'est pas certain que les réactions de recombinaison et de disproportionnement se font avec les mêmes probabilités en phase liquide et dans les solides.

On peut encore faire à cette dernière interprétation, une objection, valable également pour les interprétations proposées antérieurement. En effet plusieurs auteurs ont montré que pour rendre compte de tous les phénomènes observés, il fallait admettre qu'à côté de la réticulation et de la dégradation, l'irradiation provoquait également la rupture des branches latérales des chaînes de polymère. C'est ainsi que l'étude des gaz dégagés au cours de l'irradiation du plexiglas a conduit Charlesby et collaborateurs à conclure que chaque coupure de la chaîne principale était accompagnée de la rupture d'une branche latérale (4).

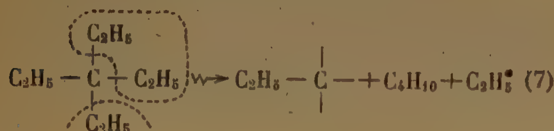
Or aucun des mécanismes ci-dessus ne rend compte de la coupure des branches latérales et il serait nécessaire d'admettre l'existence d'un processus indépendant exactement aussi fréquent que la réaction de coupure des chaines pour expliquer ce phénomène.

Pour essayer de rendre compte de l'ensemble de ces observations, nous allons proposer une autre interprétation, basée sur une distinction plus profonde entre les mécanismes de la réticulation et de la dégradation radiochimiques. Notre hypothèse s'appuie sur certaines observations tirées des spectres de masse par Magat et Viallard (28) et selon les-

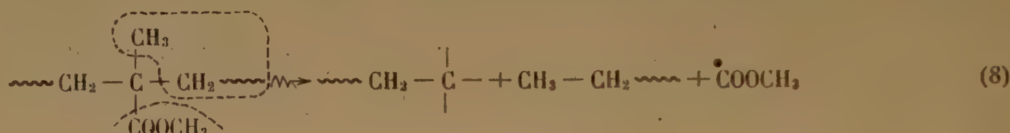
(*) Cette coupure est énergétiquement plus favorable qu'une coupure C — H.

(**) Une interprétation analogue a été proposée récemment (21).

quelles, sous l'impact électronique, les hydrocarbures linéaires subissent essentiellement des coupures simples des liaisons C — C ou C — H, tandis que les hydrocarbures ramifiés, contenant un carbone quaternaire, donnent souvent lieu à des coupures multiples, doubles ou triples en un seul acte primaire. C'est ainsi que pour le tétraéthylméthane (« néononane »), on est obligé d'admettre qu'une coupure sur quatre se fait selon le schéma :



L'existence d'un carbone quaternaire est donc responsable de l'apparition d'un phénomène radiochimique nouveau. Si nous transposons cette réaction aux polymères du deuxième groupe, nous aurons donc dans le cas du polyméthacrylate de méthyle :



On voit que l'on obtient ainsi à côté des coupures définitives de la chaîne principale et en nombre égal, des fragments $COOCH_3$ qui donneraient naissance aux gaz CO, CO_2 et CH_4 qui ont été effectivement observés (4).

Le fragment macromoléculaire formé dans la réaction (8) ne peut se stabiliser que par un réarrangement profond de la molécule, qui se fait probablement en plusieurs étapes successives. Les intermédiaires actifs de cette suite de réactions peuvent avoir une durée de vie relativement longue d'autant plus qu'ils ne sont pas produits par paires au voisinage les uns des autres comme dans le cas de la formation des radicaux par arrachements de H.

Pendant l'irradiation, certains de ces macroradicaux peuvent se combiner avec des atomes H ou des petits radicaux primaires mais à la fin de l'irradiation, les fragments restants sont « gelés » et ne disparaissent que lentement par un processus qui peut être assez complexe. La décroissance du paramagnétisme et de la coloration rougeâtre du polymère serait due à cette lente disparition des radicaux.

Nous voyons que cette interprétation rend assez bien compte des phénomènes observés dans le cas de l'irradiation du polyméthacrylate de méthyle. Il serait intéressant de l'étendre à d'autres polymères en particulier il faudrait vérifier si la composition des gaz dégagés lors de l'irradiation des polymères du deuxième groupe est en liaison directe avec la nature chimique des susbtituants R ou R'. Malheureusement les données de la littérature sont encore trop fragmentaires et notre interprétation repose sur le seul exemple du plexiglas.

Il faut en outre tenir compte du fait que tout le raisonnement précédent est basé sur l'existence des réactions de type (8); or ces réactions ont été seulement observées dans les spectrographes de masse, c'est-à-dire qu'elles se produisent dans un milieu gazeux très raréfié et toute extrapolation aux réactions dans un milieu condensé doit être considérée avec une prudence extrême.

Enfin cette interprétation ne permet pas de comprendre la dégradation des polymères qui ne répondent pas à la structure II comme par exemple la cellulose et ses dérivés.

En conclusion on voit qu'il n'existe pas pour le moment d'interprétation générale satisfaisante du mécanisme de la dégradation radiochimique des polymères. Il est possible que plusieurs mécanismes différents soient à envisager pour expliquer le comportement des différents polymères. Le dernier mécanisme, proposé dans le présent travail, s'applique assez bien au polyméthyacrylate de méthyle mais de nouvelles données expérimentales sont nécessaires avant de pouvoir l'étendre à d'autres polymères. Par ailleurs toute interprétation complète des processus radiochimiques dans les polymères solides devra tenir compte de l'analogie qui existe entre la nature de ces réactions et la stabilité thermodynamique des composés macromoléculaires mis en jeu.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 246.
(2) A. Charlesby et M. Ross. — Nature, 1953, **171**, 1153.
(3) M. Ross et A. Chralesby. — *Atomics*, 1953, **4** N° 8, 189.
(4) P. Alexander, A. Charlesby et M. Ross. — *Proc. Roy. Soc.*, 1954, **223**, 392.
(5) E. J. Lawton, A. M. Bueche et J. S. Balwit. — *Nature*, 1953, **172**, 76.
(6) J. F. Saeman, M. A. Millet et E. J. Lawton. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 2848.
(7) E. P. Price, W. D. Bellamy et E. J. Lawton. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 821.
(8) O. Sisman et C. D. Bopp. — O.R.N.L. 1951, 928.
(9) B. Baysal et A. V. Tobolsky. — *J. Polym. Sc.*, 1952, **9**. 171.
(10) P. A. Small. — *Trans. Farad. Soc.*, 1953, **49**, 441.
(11) E. J. Cowley et H. W. Melville. — « *Polymer Degradation Mechanisms* » *National Bureau of standards. Circular*, 525, Washington 1953, p. 59.

(12) N. A. Slovokhotova et V. L. Karpov. — *Recueil des travaux sur le Chimie des radiations*. Académie des Sciences de l'U.R.S.S. 1955, p. 196.
(13) J. H. Schulman, C. C. Klick et H. Rabin. — *Nucleonics* 1955, **13**, n° 2, 30.
(14) M. Lautout. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 259.
(15) W. G. Burns et T. F. Williams. — *Nature* 1955, **175**, 1043,
(16) E. E. Schneider, M. J. Day et G. Stein. — *Nature*, 1951, **168**, 644.
(17) J. Combrisson et J. Uebersfeld. — *C.R.* 1954, **238**, 1397.
(18) J. Uebersfeld. — *C.R.*, 1954, **239**, 240.
(19) A. A. Miller, E. J. Lawton et J. S. Balwit. — *J. Polym. Sc.*, 1954, **14**, 503.
(20) M. Magat. — *Symposium international de chimie Macromoléculaire I.U.P.A.C.* Milan-Turin 1954, p. 221.
(21) J. C. Bevington et A. Charlesby. — *Symposium international de Chimie Macromoléculaire I.U.P.A.C.* Milan-Turin 1954, p. 408.
(22) A. Charlesby et P. Alexander. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 693.
(23) L. A. Wall. — *J. Polym. Sc.*, 1955, **17**, 141.
(24) S. L. Madorsky et S. Straus. — *Symposium International de Chimie Macromoléculaire I.U.P.A.C.* Milan-Turin 1954, p. 222.
(25) P. Alexander et A. Charlesby. — *Nature*, 1954, **172**, 578.
(26) J. C. Bevington, H. W. Melville et R. P. Taylor. — *J. polym. Sc.*, 1954, **12**, 449; *J. polym.* 1954, **14**, 463.
(27) P. Alexander et A. Charlesby. — *Symposium de Radiobiologie*, Liège 1954. *Butterworths Scientific Publication*. London, 1955. p. 49.
P. Alexander. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 652.
(28) M. Magat et R. Viallard. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 1.

N° 37. — SUR LE MÉCANISME DE LA DEGRADATION RADIOCHIMIQUE DES POLYMERES

par ADOLPHE CHAPIRO

[*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 24.11.55)

Dans une récente étude, consacrée à l'action des rayons γ sur le polyméthacrylate de méthyle et l'acétate de cellulose [1], nous avons examiné et discuté différents processus chimiques qui pourraient rendre compte de la dégradation radiochimique de certains polymères. Cependant, les données expérimentales disponibles à ce moment étaient insuffisantes pour permettre la généralisation du mécanisme qui semblait convenir au cas de polyméthacrylate de méthyle.

Dans un publication parue depuis la rédaction de notre travail, ALEXANDER, BLACK et CHARLESBY [2] ont apporté des données nouvelles sur ce problème et il nous paraît maintenant possible de proposer une image qui ne prétend pas représenter de façon complète le mécanisme de la dégradation radiochimique des polymères, mais qui permet tout au moins d'expliquer un certain nombre de résultats expérimentaux.

Dans le travail mentionné ci-dessus [2], les auteurs ont étudié la dégradation du polyisobutylène et ont déterminé : la masse moléculaire viscosimétrique du polymère irradié, le nombre des doubles liaisons formées et la nature des gaz dégagés. Ils ont ainsi trouvé qu'à 20°, chaque rupture de la chaîne principale correspondait en moyenne à l'absortpion de 20eV et qu'en outre chaque rupture était accompagnée de la formation de 1,87 doubles liaisons en moyenne. L'analyse des gaz dégagés a montré que ceux-ci étaient composés essentiellement d'hydrogène, de méthane et d'isobutylène; mais tandis que les deux premiers gaz se formaient en quantités constantes au cours de l'irradiation, le taux d'isobutylène croissait avec la dose ce que les auteurs ont interprété en admettant que ce composé provenait de la rupture des bouts de chaîne. Une évaluation approchée a permis d'estimer qu'il se formait en moyenne une à deux molécules de CH_4 par coupure de chaîne.

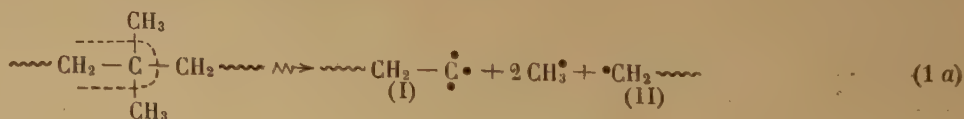
Enfin le rendement radiochimique de la dégradation augmentait régulièrement avec la température; à — 196° il était égal à 2,22 coupures par 100 eV tandis qu'à 90° on trouvait $G_{coupures} = 10$. A 20°, comme nous l'avions indiqué ci-dessus, $G_{coupures} = 5$.

L'interprétation proposée était identique à celle que ces mêmes auteurs avaient donnée antérieurement pour expliquer la dégradation du polyméthacrylate de méthyle [3]. Nous avons examiné en détail les objections que l'on pouvait faire à cette théorie.

Par contre un des mécanismes que nous avons proposé pour la dégradation radiochimique des polymères [1] permet de comprendre l'ensemble des phénomènes observés.

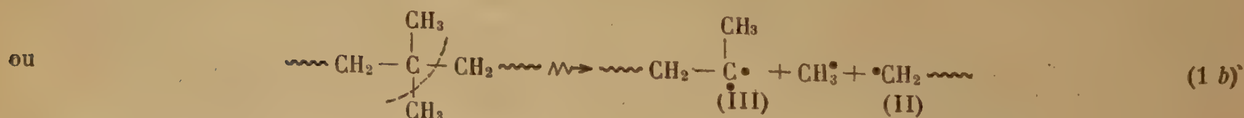
Rappelons que notre hypothèse était essentiellement basée sur la possibilité de produire, dans un acte radiochimique primaire, des coupures multiples dans des polymères contenant un carbone quaternaire comme cela à été signalé par MAGAT et VIALLARD dans les spectres de masse des hydrocarbures ramifiés [3].

Dans le cas du polyisobutylène on aurait les réactions primaires suivantes :



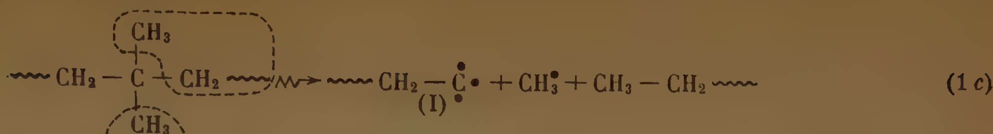
(1 *a*)

ou

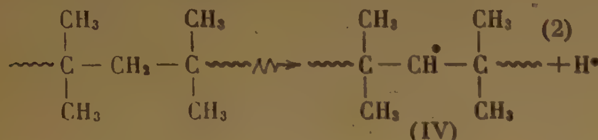


(1 *b*)

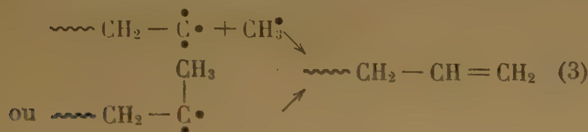
ou encore :


(1 c)

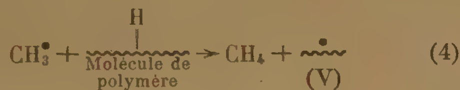
D'autre part, pour expliquer la formation d'hydrogène, il est nécessaire d'admettre un autre acte primaire avec rupture d'une liason C - H. On peut admettre avec KARPOV que, pour des raisons énergétiques, c'est l'arrachement d'un H secondaire qui est le plus probable [4] :



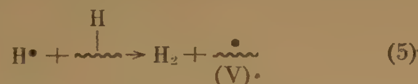
Les radicaux formés dans les réactions (1) et (2) peuvent ensuite réagir comme suit :



(transfert d'un H avec formation d'une double liaison vinylique)



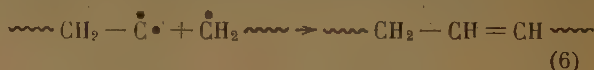
(Formation d'une molécule de méthane et d'un macroradical à partir du polymère initial)



(Formation d'une molécule d'hydrogène et d'un macroradical). Les macroradicaux II, IV et V finiront par réagir entre eux soit en se recombinant soit en se disproportionnant.

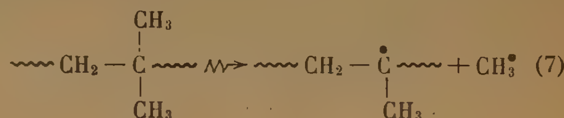
Or on peut voir, que si le disproportionnement rend la coupure de la chaîne définitive, la recombinaison des radicaux II redonne une chaîne de longueur égale à la longueur moyenne initiale [dans ce cas il n'y aurait qu'une « demi-coupure » pour chaque réaction (1)]. D'autre part, la recombinaison des radicaux IV et V entre eux ou avec un radical II conduirait à une augmentation de la longueur moyenne des chaînes qui se traduirait par une diminution du rendement de la dégradation. Or on sait que les réactions de disproportionnement nécessitent une énergie d'activation plus élevée que les recombinaisons. Une élévation de la température doit donc favoriser le disproportionnement et par conséquent augmenter le rendement radiochimique de la dégradation. L'« effet de température » observé par ALEXANDER et coll. [2] serait ainsi dû au remplacement progressif de la recombinaison par le disproportionnement.

Enfin les radicaux I au lieu de réagir avec un CH_3 peuvent aussi réagir avec un radical II :


(6)

Cette réaction donnerait naissance à une double liaison sans coupure de la chaîne ce qui permet d'expliquer la formation de plus d'une double liaison par coupure. De plus, la réaction (6) « économise » un radical CH_3 et on peut ainsi comprendre la formation de 1 à 2 molécules CH_4 pour une coupure de la chaîne principale.

Il faut remarquer enfin que d'autres radicaux CH_3 pourraient provenir d'une troisième réaction radiochimique primaire :



On voit que la suite des réactions proposées cidessus, permet d'interpréter l'ensemble des résultats d'ALEXANDER et coll. et cette interprétation ne fait appel qu'à des réactions radicalaires de types bien connus. Une étude détaillée des quantités de H_2 et CH_4 dégagées au cours de l'irradiation doit permettre d'évaluer la fréquence relative des réactions primaires (1) et (2) et éventuellement (7).

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. CHAPIRO. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 295.
(2) P. ALEXANDER, R. M. BLACK et CHARLESBY. — *A. Proc. Roy. Soc.*, 1955, **232**, 31.
(3) M. MAGAT et R. VIALLARD. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 1.
(4) N. A. SLOVOKHOTOVA et V. L. KARPOV. — Recueil des Travaux sur la Chimie des Radiations. *Acad. des Sc.*, U.R.S,S, 1955, p, 196.

BIBLIOGRAPHIE

Ultrarot Spektrum und chemische Konstitution.

L. J. Bellamy, 1 vol. 23 × 16 cm. 300 pages Steinkopf, Darmstadt 1955.

Le titre de cet ouvrage correspond sans doute mieux à son contenu que celui de l'original anglais « Infrared spectra of complex molecules. » On y considère, en effet, les spectres d'absorption de molécules de structure même peu compliquée. Le livre, dont la partie théorique est réduite au minimum, est écrit à l'intention des chimistes. Son plan repose essentiellement sur la notion de fréquence caractéristique des groupes atomiques et des liaisons de valence. Sous cet angle, on examine successivement dans divers chapitres : les carbures d'hydrogène (liaisons CH, C = C, C ≡ C, cycles); les composés oxygénés (alcools, phénols, peroxydes, aldéhydes, cétones, acides carboxylés, éthers sels, esters et lactones); les composés azotés (amines, acides aminés, amides, polypeptides, protéines, azides composés hétérocycliques, nitrates, nitrites); composés organiques des halogènes, de P, Si, S; enfin brièvement, quelques ions minéraux (CO_3, NO_3, NO_2, SO_4, NH_4, CN). L'auteur a soin d'indiquer que des inueflnces encore mal élucidées peuvent produire des déplacements des bandes clés et rendre délicate l'application de la notion de fréquence caractéristique au déchiffrement des spectres. Des tableaux synoptiques, des tables numériques, des exemples de spectres types et une importante bibliographie font de cet ouvrage un outil de travail utile pour le chimiste qui a recours à l'infrarouge dans l'étude des structures moléculaires.

J. P. Mathieu.

Réunion de 1956 de la Société de Chimie Physique

La Société de Chimie Physique consacrera sa réunion annuelle de 1956 à une discussion sur le sujet suivant :

RÉACTIONS SUPERFICIELLES DES GAZ SUR LES MÉTAUX

Elle aura lieu à Paris, du 29 mai au 1er juin 1956.

L'objet de cette réunion est l'étude de tous les phénomènes fondamentaux qui conditionnent le développement et la structure des couches minces formées par réaction d'un gaz à la surface d'un métal. Ce programme exclut les phénomènes d'adsorption pure et de catalyse.

Les principales questions envisagées sont les suivantes :

1. — *Perfectionnements récents dans les méthodes d'étude des couches minces.*
2. — *Cinétique de croissance des couches minces.*
3. — *Relations cristallographiques entre les couches minces et leur support.*
4. — *Anisotropie réactionnelle et morphologie des produits de réaction.*
5. — *Influence des couches minces sur la structure superficielle et les propriétés du métal.*
6. — *Influence des couches minces sur l'émission et l'absorption de divers rayonnements par les métaux.*

Pour tous renseignements, s'adresser au Secrétaire Général, M. G. Emschwiller, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.
Abonnement annuel : France.......... 1.200 fr. — Étranger.......... 1.500 fr.

VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.
Tomes I à V ronéotypés .... 250 fr. (prix du tome).
Tome IV (1954) imprimé .... 400 fr.

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle CAUCHOIS : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*	300 fr.
FRANCON : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*	1.000 fr.
FREYMANN : *Spectre infrarouge et structure moléculaire*	200 fr.
SURUGUE : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée; une 2e édition est en préparation)	
Tome II broché	1.800 fr.
cartonné	2.000 fr.
Tome III broché	2.700 fr.
cartonné	3.000 fr.
TERROINE : *La synthèse protéique*	3.200 fr.
VACHER : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*	400 fr.

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II.	Hauts polymères	400 fr.
III.	Spectres moléculaires	750 fr.
V.	Échanges isotopiques et structure moléculaire	700 fr.
XX.	La combustion du carbone	1.800 fr.
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 fr.
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 fr.
XXXIX.	Électrolyse	1.500 fr.
LIII.	Étude des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 fr.
LIV.	Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs	en préparation
LVI.	La chimie et la physicochimie des réactions d'hydroxycarbonylation	en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II.	Atomes et molécules pour études radioélectriques	300 fr.
X.	La structure chimique des protéines	500 fr.
X.	La chimie des hautes températures	en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Études de Chimie Métallurgique	600 fr.
Le Laboratoire souterrain de Moulis	230 fr.

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 13, quai Anatole-France, Paris (VIIe)-C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : INValides 45-95.

Le Gérant : M. CHATELET.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
École supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris V[e]

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... , *le* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. BLIN.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés par de courts extraits par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle signale, chaque année, plus de 100.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes;
— la seconde, aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires;
— la troisième, à la philosophie. (Cette dernière partie paraît trimestriellement.)

Des TIRAGES A PART sont mis, en outre, à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. fournit également la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

Depuis le 1er juillet 1954, le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. livre également chaque mois, sur microfilm une « REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES ».

Une liste des 250 revues photographiées est communiquée sur demande.

Cette revue s'adresse particulièrement aux chercheurs, ingénieurs, techniciens, aux établissements désirant une information extrêmement rapide.

BULLETIN ANALYTIQUE.

ABONNEMENT ANNUEL
(Y compris table générale des auteurs)

	France	*Etranger*
1re partie. — Mathématiques, Physique, Chimie, Sciences de l'Ingénieur	6.000 fr.	7.000 fr.
2e partie. — Biologie, Physiologie, Zoologie, Agriculture	6.000 fr.	7.000 fr.
3e partie. — Philosophie	2.500 fr.	3.000 fr.

TIRAGES A PART

	France	Etranger
1re PARTIE :		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUES	1.050 fr.	1.300 fr.
Section II. — ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE	1.350 fr.	1.600 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME	1.800 fr.	2.000 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	900 fr.	1.150 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE ET CHIMIE PHYSIQUE	900 fr.	1.150 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	2.250 fr.	2.500 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	1.050 fr.	1.300 fr.
2e PARTIE :		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.800 fr.	2.000 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.200 fr.	1.325 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	1.050 fr.	1.300 fr.
3e PARTIE		
SOCIOLOGIE	1.000 fr.	1.200 fr.

N.B. — Les abonnés aux TIRAGES A PART de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la TABLE GÉNÉRALE DES AUTEURS aux conditions suivantes :

	France	*Etranger*
Première Partie	600 fr.	700 fr.
Deuxième Partie	600 fr.	700 fr.

REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

	France	*Etranger*
ABONNEMENT ANNUEL	6.000 fr.	7.000 fr.

S'adresser au Secrétariat du CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5e). — C.C.P. Paris 9131-62